

## Trabajo Fin de Máster

### Síntesis de Membranas Mixtas MOF-Polímero para Nanofiltración

Autor/es

Carlos Echaide Górriz

Director/es

Joaquín Coronas Ceresuela  
Sara Sorribas Roca

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2015



## **Agradecimientos**

*Debo agradecer en primer lugar la oportunidad que los doctores Carlos Téllez y Joaquín Coronas me han brindado para poder participar en este proyecto de investigación del CREG.*

*Ha sido un reto maravilloso que se ha convertido en un gran aporte a mi carrera profesional.*

*En segundo lugar, agradezco de corazón la ayuda de la gente del grupo de investigación por su cercanía y por cederme un pequeño lugar en el laboratorio y en el despacho.*

*Resulta muy fácil y cómodo trabajar en un ambiente tan cercano, amable y tranquilo donde cualquiera está dispuesto a echarle una mano si es necesario.*

*Una especial mención requiere Sara Sorribas por su tiempo y paciencia. Sus consejos siempre me serán útiles.*

*Por último, no puedo olvidarme de Laila, mi gran compañera de fatigas en el laboratorio.*



*Agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad del  
Gobierno de España, por hacer posible este proyecto mediante la  
financiación recibida por medio del proyecto MAT 2013 – 40556 – R.*

*Del mismo modo, agradecer el acceso al Servicio general de Apoyo a la  
Investigación (SAI), así como al Laboratorio de Microscopía  
Avanzada y al Instituto de Nanociencia de Aragón, ambos organismos  
pertenecientes a la Universidad de Zaragoza.*





(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Carlos Echaide Górriz,

con nº de DNI 73109963R en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Máster \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)  
Síntesis de Membranas Mixtas MOF-Polímero para Nanofiltración

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de septiembre de 2015

Fdo: Carlos Echaide Górriz





# Síntesis de Membranas Mixtas MOF-Polímero para Nanofiltración

## RESUMEN

Este trabajo busca continuar una línea de investigación ya comenzada por el grupo CREG (Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores) referente a la optimización de membranas para el proceso de nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN). Los objetivos principales de este proyecto se centran en la combinación de compuestos metal-orgánicos porosos (MOFs) con matrices poliméricas para la formulación de membranas nanocompuestas de película delgada (TFN) y posterior utilización en el proceso OSN.

En este trabajo se ha logrado incorporar nanopartículas de los materiales porosos MIL-68 (Al) y ZIF-11 en membranas TFN, nunca antes utilizados con este objetivo. Además, los resultados obtenidos con estas membranas se han comparado con los de las membranas TFN con los MOFs MIL-101 (Cr) y ZIF-8, ya utilizados anteriormente por el grupo. En este caso, y a diferencia de estudios previos, los experimentos de OSN se han llevado a cabo en discontinuo.

Mediante técnicas de caracterización de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), complementadas con otras como análisis termo-gravimétrico (TGA), isoterma de adsorción de nitrógeno (BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía IR (FTIR-ATR) y ángulo de contacto, se ha logrado verificar la correcta síntesis e incorporación de los diferentes MOFs en las membranas TFN resultantes.

En el proceso de nanofiltración se ha alimentado una disolución del colorante Sunset Yellow (452 Da) en metanol. Además del efecto de los MOFs, se ha logrado comparar el funcionamiento de las membranas al modificar parámetros de síntesis que afectan al soporte poroso asimétrico de poliimida y a la capa delgada de poliamida soportada sobre él, así como al añadir postratamientos químicos con DMF a las membranas una vez formadas.

Gracias a utilización de diferentes MOFs se ha logrado interpretar el efecto que tienen las diferentes propiedades de los mismos (hidrofilicidad, porosidad y agregación de las partículas) en los resultados de nanofiltración obtenidos. En todos los casos se ha observado un aumento en la permeación de MeOH con respecto a las membranas sin la adición de MOFs, manteniendo los rechazos superiores al 90 %. Ha resultado interesante la comparación del MIL-101 (Cr) con el MIL-68 (Al) y ZIF-11, ya que el primero resultó ser el más eficaz en anteriores trabajos. Este estudio ha permitido identificar nuevas mejoras, además de nuevas líneas de investigación para continuar optimizando el proceso OSN.

## **Tabla de contenido**

Síntesis de Membranas Mixtas MOF-Polímero para Nanofiltración .....	2
RESUMEN .....	2
1.    Introducción .....	1
1.1. Contexto .....	1
1.2. Fundamento teórico.....	2
1.2.1.    Preámbulo .....	2
1.2.2.    Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN, Organic Solvent Nanofiltration) .....	3
1.2.3.    Estructura de las membranas compuestas para OSN .....	5
1.2.3.1.    Tipos de membranas utilizadas para OSN.....	5
1.2.3.2.    Estructura de las membranas compuestas para OSN .....	6
1.2.4.    Compuestos metal-orgánicos (MOFs, <i>Metal-Organic Frameworks</i> ).....	7
1.3. Objetivos .....	9
2.    Parte experimental.....	11
2.1.    Síntesis de los MOFs.....	11
2.1.1.    MIL-101(Cr) .....	11
2.1.2.    MIL-68(Al).....	12
2.1.3.    ZIF-8 .....	12
2.1.4.    ZIF-11 .....	13
2.2.    Preparación de las membranas TFN .....	13
2.2.1.    Preparación de los soportes de P84 .....	13
2.2.2.    Síntesis de las TFC y TFN.....	14
2.2.3.    Procedimiento experimental.....	15
2.2.4.    Parámetros de síntesis y efectos a estudiar .....	16
2.2.5.    Postratamientos de las membranas TFC y TFN.....	17
2.3.    Técnicas de caracterización utilizadas .....	17
2.4.    OSN.....	18
3.    Resultados y discusión .....	21
3.1.    Caracterización de los MOFs .....	21
3.1.1.    SEM y TEM.....	21
3.1.2.    BET .....	23
3.1.3.    XRD .....	24
3.1.4.    TGA .....	25

3.2.	Caracterización de los soportes de polimida P84 .....	27
3.3.	Caracterización de las TFC y TFN.....	28
3.3.1.	SEM.....	28
3.3.2.	FTIR.....	29
3.3.3.	Ángulo de contacto .....	31
3.4.	OSN.....	31
3.4.1.	Efecto del soporte .....	31
3.4.2.	Efecto del postratamiento .....	32
3.4.3.	Efecto de la concentración de TMC y el tiempo de reacción en la IP .....	33
3.4.4.	Efecto del MOF.....	35
4.	Conclusión y líneas de investigación para continuar .....	37
	Lista de figuras .....	38
	Lista de tablas.....	40
8.	Bibliografía .....	40

## 1. Introducción

### 1.1. Contexto

Este proyecto forma parte de una línea de investigación, comenzada ya en 2013 en colaboración con la Universidad Imperial College London, del grupo de *Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores* (CREG) de la Universidad de Zaragoza. Dicho proyecto se integra a su vez en un gran campo de aplicación de la ingeniería química que comprende los métodos de separación por membranas, que es estudiado por numerosos grupos de investigación. La línea de investigación que aquí se continúa persigue optimizar el proceso de nanofiltración mediante la utilización de compuestos metal-orgánicos (MOFs, *Metal - Organic Frameworks*), ampliamente utilizados e investigados desde su descubrimiento a principios de la década de los noventa [5]. Sin embargo, a lo largo del trabajo se deben solucionar otros problemas inherentes al proceso como la estabilidad química de las membranas ante disolventes orgánicos, la influencia de las condiciones de síntesis en los distintos materiales (MOFs y membranas), así como las condiciones de operación en el proceso de nanofiltración o la interacción entre todas las especies que forman parte de dicho proceso (solute, disolvente, membrana y MOF).

En los últimos años se ha despertado un gran interés por los procesos de nanofiltración debido a todas las ventajas que aportan a la industria química. Las principales razones para la aplicación de la nanofiltración con membranas en la industria actual son:

- La ausencia de partes móviles, lo que simplifica y abarata tanto la síntesis de la misma como el proceso en sí.
- No tiene lugar ningún cambio de fase, lo que supone un ahorro energético con respecto a otras técnicas de separación como la destilación.
- No es necesario trabajar a altas temperaturas, por lo tanto se evitan reacciones secundarias y la degradación de los materiales.
- Carácter modular del equipo, lo que permite un escalado sencillo y una sencilla adaptación a cambios en la cantidad de producción y a roturas localizadas de algún módulo. Dicho carácter modular permite la combinación con otros sistemas de separación, como columnas de destilación, para la obtención de procesos híbridos.

Actualmente la nanofiltración de disolventes orgánicos ya se utiliza en algunos sectores como la industria alimentaria y farmacéutica, aunque todavía encuentra ciertas limitaciones en cuanto a su aplicación en la producción a gran escala. Los principales inconvenientes residen en la escasa robustez de las membranas, muchas de ellas construidas con materiales poliméricos. Esto impide mantener resultados óptimos de operación durante largos periodos de tiempo, así como encontrar membranas que sean estables ante un amplio rango de disolventes orgánicos.

Además se debe hacer especial referencia a los materiales poliméricos, cuyo uso está altamente generalizado en el campo de la nanofiltración en medio acuoso, pero que presenta limitaciones en cuanto a su estabilidad frente a disolventes orgánicos, así como a elevadas temperaturas. Los MOFs comparten también parte de la misma limitación, por el carácter orgánico de su composición.

## 1.2. Fundamento teórico

### 1.2.1. Preámbulo

Antes de entrar a explicar los fundamentos teóricos del funcionamiento de la nanofiltración, se va a realizar una pequeña introducción teórica que ayude a situar este proceso concreto dentro de la tecnología de membranas.

Una membrana es una barrera semipermeable que se alimenta con una mezcla de dos o más componentes, con el objetivo de obtener una corriente rica en uno o varios de ellos (retenido), y otra en ausencia de los mismos (permeado – figura 1).

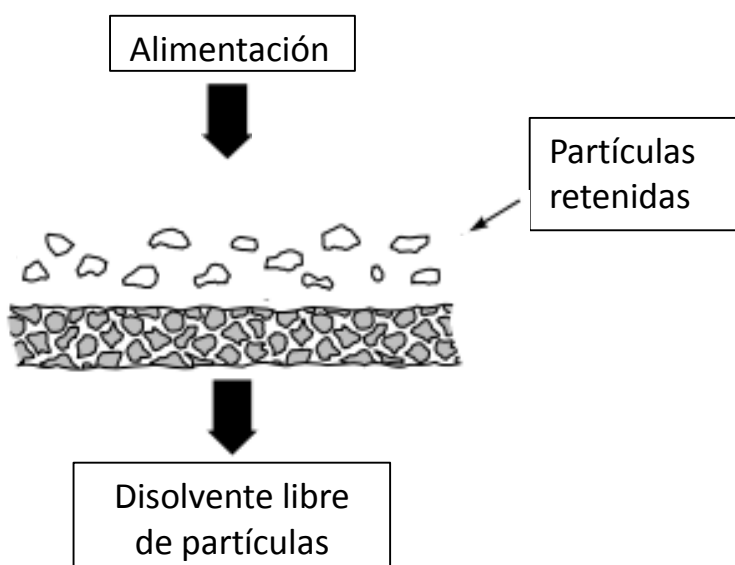


Figura 1: Esquema del módulo de membrana

El paso de ciertos componentes a través de la membrana para dar lugar al permeado se produce por medio de una fuerza impulsora. Dicha fuerza impulsora puede ser un gradiente de concentración, un gradiente de presión o una diferencia de potencial eléctrico. En función de la fuerza impulsora utilizada, se pueden encontrar diferentes tipos de procesos de separación por medio de membranas. Se utiliza el gradiente de concentración para llevar a cabo por ejemplo

un proceso de diálisis, con el caso particular de la diálisis peritoneal tan utiliza para limpiar la sangre de pacientes con insuficiencia renal. En este proceso, ciertas partículas de un pequeño tamaño permean a través de la membrana mientras que las grandes y el disolvente quedan retenidos, las primeras por su tamaño y el segundo por no existir un gradiente de concentración que lo impulse.

El gradiente de presión se utiliza, entre otros procesos, en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. Estos se pueden clasificar según dos criterios principales: la presión necesaria para llevar a cabo el proceso y el tamaño de los componentes que son retenidos por la membrana (tabla 1). Sin embargo, el gradiente de presión también está presente en muchos otros procesos como, por ejemplo, la pervaporación (generándose el gradiente de presión aplicando vacío en el lado del permeado) o la permeación de gases.

**Tabla 1: Clasificación de los procesos de filtración por membrana con la presión como fuerza impulsora y el disolvente en estado líquido**

Proceso	Criterio según el tamaño de los componentes retenidos	Criterio según la sobrepresión necesaria
Microfiltración	Mayor de $0.1 \mu m$	Menos de 1 bar
Ultrafiltración	Entre 10 nm y $0.1 \mu m$	Entre 1 y 10 bar
Nanofiltración	Entre 1 nm y 10 nm	Entre 20 y 40 bar
Ósmosis Inversa	Entre 0.1 nm y 1 nm	Más de 40 bar

Por último, la diferencia de potencial eléctrico se utiliza en procesos de electrodiálisis, semejante a la diálisis, solo que la membrana es selectiva a ciertos iones presentes en la disolución de alimentación.

### 1.2.2. Nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN, Organic Solvent Nanofiltration)

Los primeros avances efectuados en el proceso de nanofiltración estuvieron enfocados hacia aplicaciones en medio acuoso [22], como los aportados por Nataraj y cols. [23] para la aplicación en la depuración de agua en la industria textil. Sin embargo, en los últimos años la utilización de esta tecnología se ha extendido hacia la purificación de disolventes orgánicos, lo que propone nuevos retos, sobre todo en cuanto a la estabilidad de los materiales utilizados. La nanofiltración de mezclas basadas en disolventes orgánicos recibe el nombre Nanofiltración de Disolventes Orgánicos (OSN).

En la OSN, las tres posibles interacciones a nivel molecular entre soluto, disolvente y membrana resultan ser tanto o más decisivas que el mero tamaño de las partículas [1]. Se incrementan por lo tanto la complejidad y una serie de nuevas variables a tener en cuenta tanto en la síntesis de las membranas como en el proceso de separación. Además, hace que cierto tipo de membranas tengan un uso restringido a un determinado número de disolventes y solutos.

El funcionamiento de una membrana en OSN queda definido mediante los parámetros conocidos como caudal de permeado y rechazo de la membrana:

- El caudal de permeado o flujo de una membrana se indica en términos de volumen por unidad de superficie y unidad de tiempo (ecuación 1). Se toma el tiempo en h para obtener números de magnitudes más cómodos de manejar.

$$P = \left[ \frac{L}{m^2 \cdot h} \right] \quad (\text{Ecuación 1})$$

Sin embargo, para poder comparar los caudales de procesos de separación en membranas llevadas a cabo a condiciones de presión diferentes, se utilizan las unidades mostradas en la ecuación 2 pertenecientes al parámetro llamado permeación.

$$P = \left[ \frac{L}{m^2 \cdot h \cdot bar} \right] \quad (\text{Ecuación 2})$$

- El rechazo de una membrana se define como la cantidad de soluto que queda en el retenido en relación a la cantidad total alimentada (ecuación 3).

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Siendo  $C_p$  y  $C_f$  las concentraciones de soluto en el permeado y en la alimentación. También se puede cuantificar la capacidad de retención de la membrana mediante el corte de peso molecular (MWCO, *Molecular Weight Cut-Off*). Este valor representa el peso molecular mínimo del soluto que se retiene en al menos un 90%.

Ambos parámetros (permeación y porcentaje de rechazo) serán los utilizados para caracterizar las membranas sintetizadas para este trabajo y para comparar el funcionamiento de cada una con las demás.

Existen otros factores que forman parte del proceso de separación por membranas que hacen que los experimentos llevados a cabo puedan ser incomparables e irreproducibles. El hecho de que el proceso de separación se lleve a cabo en discontinuo o en continuo con flujo cruzado pertenece a estos factores, ya que se ha comprobado que la configuración del sistema influye en los resultados obtenidos [30]. Lo mismo ocurre con el tiempo de operación, que está condicionado por lo que tarda el proceso en llegar al estado estacionario. Otros factores del proceso que pueden impedir que los experimentos sean reproducibles son, por ejemplo, el ensuciamiento de la membrana, la polarización por concentración, cambios en el caudal de permeado por el incremento en la concentración de retenido cuando el proceso se lleva a cabo en discontinuo o la compactación de la membrana. Todos estos factores se explican en detalle en el (Anexo 1).

### 1.2.3. Estructura de las membranas compuestas para OSN

#### 1.2.3.1. Tipos de membranas utilizadas para OSN

Para preparar membranas aplicadas en nanofiltración, se pueden utilizar tanto materiales inorgánicos como poliméricos [31, 32]. Ambos deben cumplir las condiciones de combinar altos rechazos del soluto deseado y elevados caudales de permeación del disolvente orgánico de la alimentación. Además, deben ser estables química y térmicamente y poder formar películas delgadas. Ya se habló anteriormente de los inconvenientes que los materiales poliméricos presentan a la hora de ser utilizados como constituyentes de membranas. Sin embargo, estos son más utilizados que los materiales inorgánicos tanto en la industria como en los trabajos de investigación actuales [1] por ser más baratos, por tener un escalado más sencillo y por ser más dúctiles y flexibles que los inorgánicos. Los materiales inorgánicos presentan ventajas durante el proceso de OSN por no sufrir hinchamiento por absorber disolvente y por no compactarse.

En cuanto a la estructura, se distinguen, entre otros, dos tipos de membranas poliméricas: membranas asimétricas (*Integrally Skinned Asymmetric, ISA*) y membranas compuestas de película delgada (TFC, de *Thin Film Composite membrane*).

Las membranas asimétricas ISA consisten en una capa delgada selectiva que está soportada sobre una capa más porosa del mismo material (figura 2). El tamaño de poro aumenta con la profundidad de la membrana. Esta distribución se consigue durante su síntesis, mediante el método de inversión de fase introducido por Loeb y Sourirajan [33]. Para provocar el cambio de fase se utilizan varios métodos, pero en este trabajo se utiliza el método de inmersión-precipitación, que consiste en sumergir la capa de polímero con disolvente en un medio acuoso en el que el polímero es muy poco soluble. Durante el cambio de fase, el agua difunde a través de la fase orgánica, haciendo precipitar el polímero en la superficie de la membrana y creando una capa densa que dificulta la difusión de agua a través de la membrana, creando una distribución asimétrica de poros.

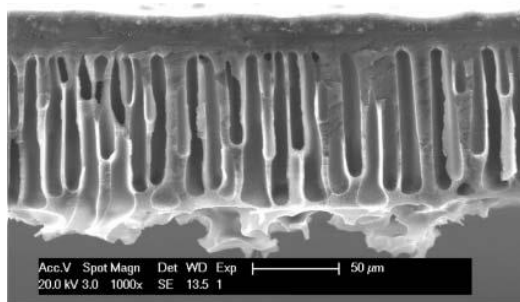


Figura 2: Vista de perfil de una membrana asimétrica [1]



Por otro lado, las membranas TFC se componen de una barrera selectiva ultrafina que se deposita sobre un soporte poroso de diferente material. La película delgada es la que se encarga de la separación a nivel molecular del soluto, mientras que el papel del soporte es proporcionar una superficie lo suficientemente lisa como para acomodar la película (figura 2) así como proporcionar estabilidad mecánica a la membrana.

Existen varios métodos para sintetizar la barrera ultrafina sobre el soporte poroso, entre los cuales destacan el recubrimiento (*coating*) y la polimerización interfacial (IP, *Interfacial Polymerization*) [5]. La polimerización interfacial será el método que se utilizará en este trabajo, reportada por primera vez por Cadotte [34].

Este método consiste en la reacción entre dos monómeros sobre la superficie del soporte poroso para formar así la capa ultrafina.

- Monómero diamina: se disuelve en agua y se pone en contacto con el soporte poroso, impregnando su superficie con la disolución.
- Monómero cloruro de acilo: se disuelve en un disolvente orgánico y se añade una vez el soporte ha sido impregnado con la fase acuosa. De esta forma tiene lugar la reacción de polimerización y se genera una capa selectiva muy fina sobre la superficie del soporte.

Las membranas nanocompuestas de película delgada (TFN, *Thin Film Nanocomposite membrane*) están constituidas de la misma manera que las membranas TFC, solo que se dispersa una cantidad dada de nanopartículas concretas en el disolvente orgánico, junto con el cloruro de acilo. De esta manera, las nanopartículas quedan embebidas en la película ultrafina. Jeong y cols. [35], publicaron en 2007 por primera vez este tipo de membranas, cuando incorporaron partículas de zeolita NaA a una capa ultrafina de poliamida para aplicaciones de ósmosis inversa. Observaron que se generaban caminos preferenciales a través de los poros hidroófilos de la zeolita, mientras se mantenían retenciones similares a las obtenidas sin la adición de partículas.

#### 1.2.3.2. Estructura de las membranas compuestas para OSN

Las membranas TFC que se utilizarán en este trabajo están constituidas por los siguientes elementos (figura 3): un soporte de polipropileno, un soporte asimétrico poroso de poliimida y una película delgada de poliamida (capa selectiva).

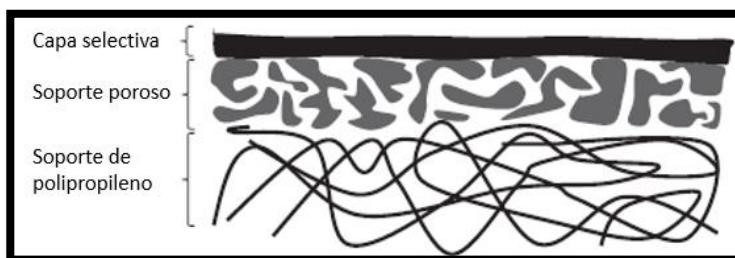


Figura 3: composición de la membrana mixta [5]

- Soporte de polipropileno: su único objetivo es otorgar a la membrana resistencia mecánica para soportar tanto la presión durante el proceso como la manipulación durante los diferentes procesos de síntesis y postratamiento.
- Soporte asimétrico poroso de poliimida P84: esta capa porosa soportada sobre polipropileno ofrecerá un medio físico sobre el cual se llevará a cabo la polimerización interfacial para la creación de la capa selectiva de poliamida. Experimentará una serie de etapas de postratamiento, las cuales se explicarán en detalle en el apartado de experimentación, para obtener resistencia ante los disolventes orgánicos utilizados, es decir, para que no se disuelva al ponerse en contacto con ellos durante el proceso de nanofiltración, y para evitar que los poros internos colapsen durante la síntesis de la capa selectiva.
- Capa de poliamida: esta es la capa selectiva de la membrana. Cuando se haya realizado la síntesis se estudiará el efecto de algunos tratamientos, conocidos como postratamientos (PT), los cuales se explicarán en apartados sucesivos.

#### 1.2.4. Compuestos metal-orgánicos (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*)

Los MOFs son estructuras cristalinas microporosas similares a las zeolitas (figura 4A), pero con la diferencia de que son compuestos híbridos de átomos o clústeres metálicos y moléculas orgánicas. Se caracterizan por su flexibilidad [42] en cuanto al diseño de su estructura mediante la variedad del tamaño [43] y funcionalidad de sus poros, así como por su elevada superficie específica. El carácter orgánico propio de los MOFs confiere flexibilidad y variabilidad a la estructura variando los parámetros de síntesis (temperatura, tiempo, presión, disolvente de síntesis y metal utilizados). En el caso de su aplicación en las membranas OSN, el carácter orgánico facilita que los MOFs interaccionen con la capa de poliamida evitando la formación de canales preferenciales no selectivos que posibiliten el paso de la sustancia que se quiere retener.

Dentro de los MOFs se pueden distinguir dos importantes subfamilias, descritas a continuación:

- MILs (*Materiaux de L'Institut Lavoisier*): se caracterizan por estar formados por metales de transición trivalentes o clústeres de ellos enlazados mediante ligandos tipo carboxilato. De entre los utilizados en este trabajo, el MIL-101 (Cr) es el que tiene la mayor superficie específica. Se caracteriza por tener ventanas pentagonales/hexagonales de 12/16 Å que dan paso a cavidades internas de 29/34 Å [6] (figura 4A). El MIL-68(Al) por otro lado está formado por ventanas de entre 6.0 y 6.4 Å de diámetro que dan paso a cavidades de entre 16 y 17 Å de diámetro (figura 4B) [13]. En ambos MOFs se utiliza el ácido tereftálico como ligando orgánico.
- ZIFs (*Zeolitic Imidazole Framework*): se caracterizan por tener una estructura basada en la unión de metales divalentes o clústeres de ellos con ligandos tipo imidazolato. El ZIF-8 posee una alta superficie específica y una estabilidad térmica relativamente alta. Su estructura cristalina consiste en una red tetragonal generalmente similar a una estructura zeolítica [8] basada en clústeres de zinc y ligandos imidazolato provenientes del 2-metil-imidazol (figura 4C). El ZIF-8 posee ventanas de 3.4 Å que dan paso a

cavidades de 11.6 Å [28]. El ZIF-11, por otro lado, tiene el tamaño de poro más pequeño de los MOFs utilizados en este trabajo, con ventanas exteriores de 3 Å de diámetro [9] que dan paso a cavidades de 11.6 Å [28]. El ZIF-11 también posee una estructura basada en la unión de un clústeres de zinc mediante ligandos imidazolato, pero esta vez provenientes del benzimidazol (figura 4D).

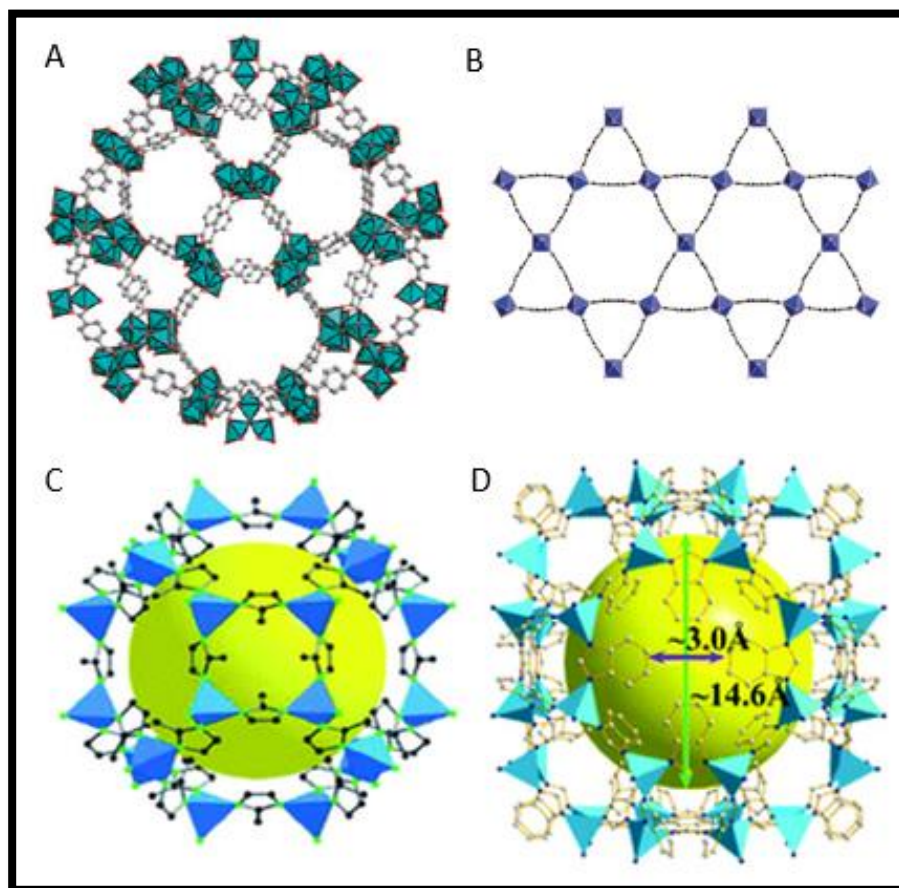


Figura 4: Estructuras del MIL-101 (A [6]), MIL-68 (B [7]), ZIF-8 (C [38]) y ZIF-11 (D [39])

Como se ha visto en otros trabajos [2], se espera que el papel de los MOFs sea el de aumentar el caudal de permeado a través de la membrana sin que ello afecte a su selectividad. La porosidad de los MOFs disminuye la resistencia al transporte de materia a través de la membrana, y permite, por lo tanto, obtener la mejora en el flujo. La selectividad no debería verse influenciada por la presencia de los MOFs porque la poliamida polimeriza alrededor de ellos, como demostraron Duan y cols. [24] en el caso concreto del ZIF-8 en poliamida, de modo que la alimentación solo encuentra a nivel superficial capa selectiva al paso de disolvente. El área superficial específica, el tamaño de poro y la hidrofilicidad de los MOFs juegan un papel importante en las interacciones de la membrana y el MOF con el disolvente de la alimentación, pudiendo afectar al flujo de permeado y a la selectividad de la membrana.

En este trabajo se utilizarán los cuatro MOFs de los que se ha hablado arriba: MIL-101(Cr), MIL-68(Al), ZIF-11 y ZIF-8, formados por metales y moléculas orgánicas diferentes que dan lugar a propiedades de tamaños de poro, área superficial específica, tamaño de partícula e hidrofiliicidad diferentes.

### **1.3. Objetivos**

Este proyecto se apoya en trabajos previos que propusieron los métodos de síntesis para la preparación de membranas asimétricas de película delgada (TFC) [15, 26, 27, 34]. Además, continúa otros trabajos que introdujeron la incorporación de partículas nanométricas en las membranas (TFN) con el objetivo de optimizar el proceso de separación. Jeong y cols. [35] introdujeron partículas de zeolita NaA en la capa de poliamida, observando un aumento del flujo de agua con la misma retención de sales que las membranas TFC. Aplicado a procesos de nanofiltración, Vankelecom y cols. por su parte introdujeron esferas huecas micrométricas de corteza zeolítica [20], siguiendo un protocolo de síntesis desarrolla en parte en el CREG [41], así como diferentes MOFs [21] en la capa de PDMS soportada sobre un soporte de poliimida, optimizando el proceso de nanofiltración. Persiguiendo el mismo objetivo que los anteriores, el CREG, grupo de investigación donde se realiza este trabajo, propuso la introducción de nanopartículas de MOFs en la película delgada de poliamida, incrementando en este caso la permeación de la membrana [2].

A la luz de la evolución que esta línea de investigación ha seguido, este proyecto busca utilizar MOFs que no han sido antes utilizados para nanofiltración y observar su efecto en el proceso. En la misma línea, se quiere estudiar el efecto que otras variables inherentes a las membranas tienen sobre la nanofiltración con disolventes orgánicos. Así, para conseguir el propósito general se definen los siguientes objetivos:

- Síntesis de diferentes MOFs (MIL-101(Cr), MIL-68(Al), ZIF-11 y ZIF-8).
- Puesta en marcha de la preparación de membranas TFC y TFN, utilizando las técnicas de inversión de fase para la creación del soporte asimétrico y la reacción de polimerización interfacial para crear la capa selectiva de poliamida.
- Caracterización de las muestras en polvo y las membranas TFC y TFN por diferentes técnicas (SEM, TEM, XRD, BET, FTIR, adsorción de nitrógeno, ángulo de contacto).
- Montaje y puesta en marcha de una planta de nanofiltración
- Estudio de diferentes parámetros (agua empleada para realizar la inversión de fase, concentración del cloruro de acilo que participa en la reacción de polimerización para formar la capa selectiva, efecto del postratamiento de las membranas con DFM y adición de diferentes MOFs a la capa de poliamida) en los resultados de permeación y rechazo de las membranas en el proceso de nanofiltración de MeOH.

En resumen, el objetivo último es optimizar el proceso de nanofiltración mediante la modificación de diferentes parámetros en la preparación de las membranas y la adición de nuevas nanopartículas utilizadas por primera vez en este trabajo para dicha aplicación.

## 2. Parte experimental

La parte experimental de este trabajo describe la síntesis y caracterización de los MOFs y membranas sintetizados. Además, en el último apartado se describe el proceso de OSN llevado a cabo para calcular los parámetros de flujo de permeación y rechazo de las diferentes membranas.

### 2.1. Síntesis de los MOFs

La síntesis de los MOFs incluye la formación de los cristales y el paso posterior de lavado. El lavado es necesario para activar los MOFs, es decir, para eliminar de los poros de las estructuras formadas restos del disolvente utilizado o de ligando y metal sin reaccionar. El lavado es un paso fundamental porque sin él el área específica y volumen de poro son notablemente inferiores a lo esperado, influyendo en el proceso de nanofiltración.

#### 2.1.1. MIL-101(Cr)

La síntesis del MIL-101 se basa en la realizada por Sorribas y cols. [2]. Para ello se mezclan 0,70 g de  $\text{CrCl}_3$  hexahidratado ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) con 0,45 g de ácido tereftálico (98%, Sigma Aldrich) en 26 mL de agua destilada. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min en microondas. El lavado del MOF consiste en dos etapas de centrifugación a 10000 rpm durante 15 min en agua, un lavado con dimetilformamida (DMF, 99.5% Scharlau) en autoclave (figura 5) durante 24 h y un último lavado en reflujo (figura 6) con metanol (99,9, Scharlau) durante una noche a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, dos veces, se lava con metanol seguido de centrifugación a 10000 rpm durante 15 min y se deja secar a temperatura ambiente en la campana de extracción.

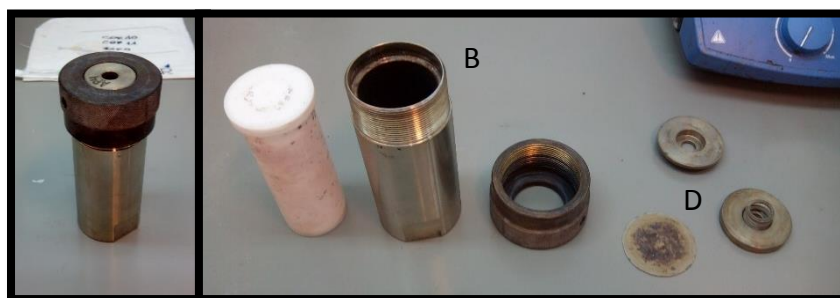


Figura 5: Autoclave (izquierda) y autoclave desmontada (derecha). A - recipiente de teflón, B – carcasa de acero, C – tapa de acero y D – sistema de alivio de presión



Figura 6: Sistema de reflujo. A – sistema de refrigeración, B - matraz

### 2.1.2. MIL-68(Al)

La síntesis de MIL-68(Al) sigue los pasos marcados por el trabajo de Seoane y cols. [7]. En primer lugar se mezclan 1,40 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  nanohidratado ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich) con 0,60 g de ácido tereftálico en 32,0 mL de tetrahidrofurano anhidro ( $\geq 99,9$ , Sigma Aldrich) mediante agitación y se lleva a reflujo a 70 °C durante tres días. Tras la síntesis, el MOF se somete a dos etapas lavado con tetrahidrofurano seguido de centrifugación a 10000 rpm durante 15 min. Por último se activa la muestra a 300 °C durante 8 h.

### 2.1.3. ZIF-8

Para sintetizar el ZIF-8 se consultó el trabajo realizado por Cravillon y cols. [8]. La síntesis consiste en mezclar por un lado 3,24 g de 2-metil-imidazol (99%, Sigma Aldrich) con 100 mL de metanol y por otro 1,46 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  hexahidratado (Panreac) con 100 mL de metanol. Se mezclan ambas disoluciones y se agita durante una hora a temperatura ambiente para llevar a cabo la síntesis. El lavado de los cristales consiste en dos etapas lavado con metanol seguido de



centrifugación a 10000 rpm durante 15 min cada una. Por último la muestra se seca a temperatura ambiente en la campana de extracción.

#### 2.1.4. ZIF-11

La síntesis del ZIF-11 sigue los pasos publicados por Sánchez-Laínez y cols. [9], que da lugar al llamado “nano-ZIF-11”. En primer lugar se mezclan 0,24 g de benzimidazol (98%, Sigma Aldrich) con 6,40 g de metanol, 9,20 g de tolueno ( $\geq 99,5\%$ , Sigma Aldrich) y 2,40 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Amoníaco 25%, Panreac). Por otro lado se prepara una disolución de 0,22 g de acetato de zinc (Sigma Aldrich) en 3,20 g de metanol. Se mezclan ambas disoluciones y la mezcla resultante se somete a una etapa de centrifugado durante 7 min donde tiene lugar la síntesis. A esta etapa le siguen tres lavados con metanol con sucesiva centrifugación a 10000 rpm durante 15 min, y la muestra se seca a temperatura ambiente en la campana de extracción.

### 2.2. Preparación de las membranas TFN

#### 2.2.1. Preparación de los soportes de P84

Para la preparación de los soportes asimétricos se parte de la poliimida comercial P84. En primer lugar, se mezclan 24 g de P84 con 76 g de DMF mediante agitación y a temperatura ambiente hasta completa disolución del polímero. Una vez llegado a ese punto, la disolución se deja reposar hasta hacer desaparecer las burbujas de aire procedentes de la agitación.

El moldeado-laminado (casting) del soporte de P84 se lleva a cabo en el Elcometer 4340 Automatic Film Applicator (figura 7) con la cuchilla fijada a 200  $\mu\text{m}$ . Sobre una placa lisa de vidrio fijada a la superficie de aplicación de la máquina de casting se coloca una lámina de polipropileno. El casting de P84 sobre el soporte de polipropileno se realiza accionando la cuchilla.

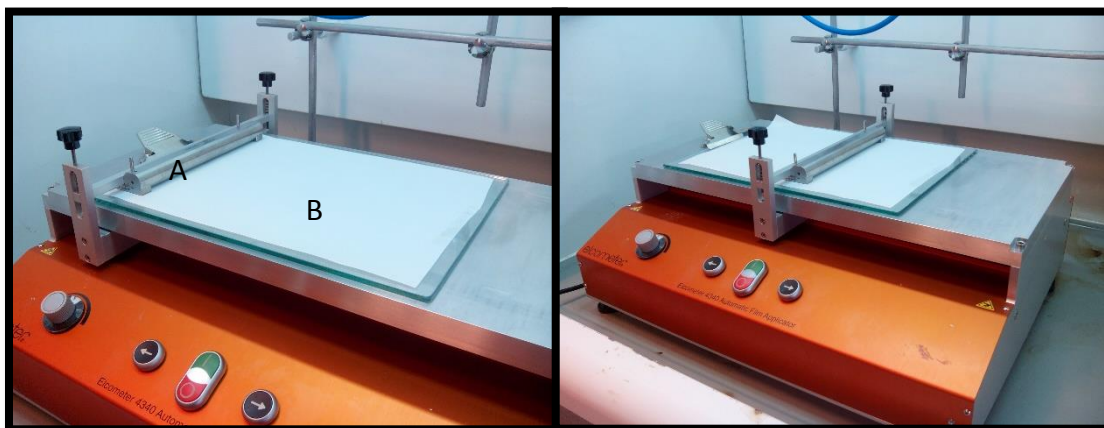


Figura 7: Aplicador de película al inicio (izquierda) y el aplicador en funcionamiento (derecha). A – aplicador de película, B – Soporte de polipropileno soportado sobre la lámina de vidrio



Una vez realizado el casting, la membrana se sumerge en un baño de agua durante 15 min, donde tiene lugar la inversión de fase. Con el fin de comprobar el efecto que tiene esta modificación sobre el resultado final se realizó un lote de soportes con un baño de agua de grifo, y otro lote de soportes con un baño de agua destilada.

Una vez concluidos los 15 min, la membrana se transfiere a otro baño de agua limpia, del grifo o destilada, durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, las membranas se someten a dos etapas de baño de media hora cada una con isopropanol (99,5%, Scharlab) para eliminar el DMF presente en los poros del soporte. Después, se lleva a cabo un baño con una disolución de 120 g/L de hexanodiamina (98%, Sigma Aldrich) en isopropanol durante 16 h a 20 °C para provocar el *cross-linking* en los soportes de P84 y hacerlos estables a disolventes orgánicos [2]. El siguiente paso es la aplicación de cuatro etapas de baño con isopropanol para eliminar la hexanodiamina restante de una hora cada una. Por último, las membranas se bañan en una disolución de polietilenglicol (Synthesis Grade, Scharlau) e isopropanol a proporción 3:2 durante una noche para evitar el colapso de los poros del soporte [2] y la fractura de las mismas en el proceso de secado. Los soportes sintetizados se secan con papel absorbente.

### 2.2.2. Síntesis de las TFC y TFN

La síntesis de la capa de poliamida se basa en la reacción entre tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo (TMC, 98% Sigma Aldrich) y m-fenilenedimina (MPD, 99% Sigma Aldrich) (figura 8), previamente utilizada en trabajos anteriores para aplicaciones en nanofiltración [2] y ósmosis inversa [25].

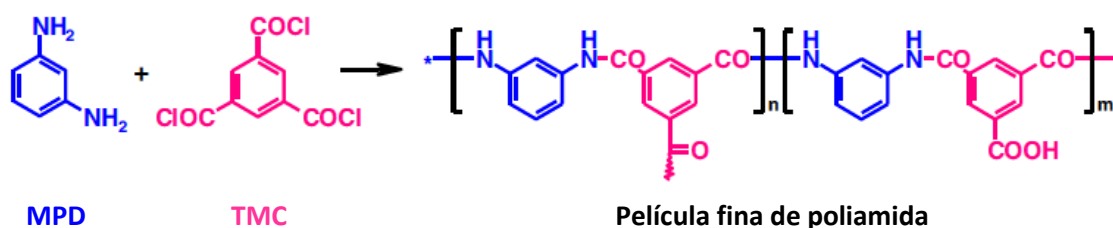


Figura 8: Esquema de la reacción de polimerización entre el TMC y MPD [36]

En este apartado se va a explicar primero los pasos a seguir para sintetizar las membranas TFC y TFN. En segundo lugar, se mostrarán los valores de los parámetros relevantes en la síntesis.

### 2.2.3. Procedimiento experimental

Para obtener las membranas TFC es necesario sintetizar la capa de poliamida sobre el soporte de P84 preparado anteriormente. La síntesis se lleva a cabo por medio del método de polimerización interfacial, ya presentado en la introducción.

Antes de comenzar la IP se prepararon las dos disoluciones necesarias: la disolución de agua destilada y 2% MPD y la disolución de hexano y 0,1% de TMC. Para la síntesis de cada membrana se necesitan 30 mL de cada disolución. El TMC está en estado líquido, aunque se solidifica en contacto con la humedad del aire. Por otro lado, el MPD está en estado sólido. Ambas sustancias se pesan rápidamente para no comprometer su pureza y favorecer así que la capa selectiva se sintetice correctamente. Una vez pesadas ambas sustancias y mezcladas mediante agitación durante 10 min con sus respectivos disolventes, se comienza la IP.

Para llevar a cabo la IP, se recorta primero una sección circular del soporte de P84 con un diámetro de 8,8 cm igual al del soporte de vidrio portafiltros (figura 9). Se coloca la membrana sobre dicho filtro con un poco de agua destilada entre ambos para adherirse correctamente, y después se coloca el embudo (figura 9) encima del soporte. Se añaden 20 mL de la disolución de MPD, de forma que el soporte se impregna del reactivo. Al cabo de dos min, se retira la disolución sobrante y se quita el embudo para limpiarlo con papel absorbente. De igual manera se limpia suavemente la superficie del soporte impregnado para eliminar MPD sobrante. Posteriormente, se añaden 30 mL de disolución de TMC, dando paso a la reacción de polimerización durante 1 minuto. Una vez concluido el tiempo, se añaden 20 mL de hexano puro para parar la reacción y se retira la mezcla del embudo. Por último se lava la membrana con 20 mL de hexano puro y 20 mL de agua destilada, eliminando así posibles restos de reactivos sin reaccionar. Acabada la síntesis, la membrana se guarda en una placa de Petri con agua destilada en el frigorífico.

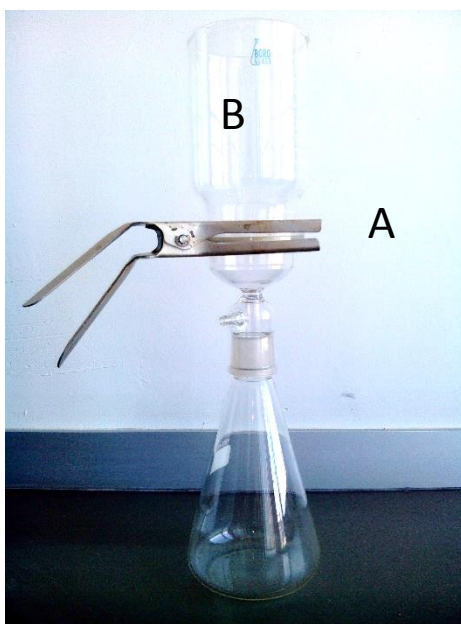


Figura 9: Equipo de IP (izquierda). A – filtro del equipo, B - embudo, C – Soporte de P84 sobre el filtro

Para obtener las membranas TFN, los MOFs se dispersan en la disolución de TMC mediante tres periodos de 10 min de sonicación y agitación para evitar la aglomeración de partículas en la membrana. La concentración de MOF en la disolución de hexano y TMC es constantemente (0,2% masa/volumen). Cuando tiene lugar la reacción de polimerización, los MOFs sedimentan poco a poco sobre el soporte, quedando embebidos en la película formada. El resto del procedimiento es igual al de la síntesis de las membranas TFC.

#### 2.2.4. Parámetros de síntesis y efectos a estudiar

En este trabajo se va a estudiar el efecto de diferentes parámetros de síntesis de las membranas TFC y TFN en el proceso de OSN:

- La inversión de fase del P84 (realizada en baño con agua destilada y del grifo).
- El postratamiento de las membranas TFC y TFN con DMF
- La concentración de TMC y el tiempo de polimerización
- El MOF utilizado en la preparación de las membranas TFC y TFN.

Durante la síntesis de la capa de poliamida se modificarán seis parámetros que tomarán distintos valores según el efecto que se quiera estudiar. Estos parámetros son el soporte de P84 (que varía según el baño de agua utilizado durante su la inversión de fase), la concentración de TMC en la disolución de hexano, la concentración de MPD en la disolución de agua destilada, el tiempo de la reacción de polimerización que tiene lugar durante la formación de la capa de poliamida, el postratamiento al que se somete la membrana una vez sintetizada y la existencia o no de MOFs a embeber en la capa de poliamida.

Los valores de estos parámetros en la síntesis de cada membrana se resumen en la tabla 2 mostrada a continuación. Cada membrana se sintetizó dos veces para verificar la reproducibilidad del experimento.

**Tabla 2: Resumen de valores para cada factor en la síntesis de cada membrana (\* El valor tomará el factor será el que mejores resultados haya dado en el estudio del efecto que le corresponde)**

Efecto a estudiar	% TMC	% MPD	tiempo (min)	Baño de agua	Postratamiento	MOF	
Soporte de P84	0.1	2	1	Grifo	-	-	
	0.1	2	1	Destilada	-	-	
Concentración de TMC	0.1	2	1	*	-	-	
	0.2	2	2		-	-	
Postratamiento	*	2	*		-	-	
		2			Baño con DMF	-	
		2			Filtración con DMF	-	
MOFs		2			*		MIL101
		2					MIL68
		2					ZIF8
		2					ZIF11

### **2.2.5. Postratamientos de las membranas TFC y TFN**

Se realizaron dos postratamientos a las membranas TFC y TFN sintetizadas: baño con DMF y filtración con DMF en el módulo de OSN (figura 10).

Para realizar el postratamiento con baño de DMF (99,5%, Scharlau), las membranas se sumergieron en dicho disolvente durante 10 min.

Para realizar la filtración con DMF, se tomaron las membranas a las que se les había aplicado el anterior postratamiento, se colocaron en el módulo de OSN (ver apartado 2.4), y se realizó el experimento de OSN con DMF como alimentación durante 10 min a 20 bares y temperatura ambiente.

### **2.3. Técnicas de caracterización utilizadas**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se utilizó para caracterizar los MOFs sintetizados, los soportes de P84 y las TFCs y TFNs formadas. En el caso de los MOFs, permitió conocer su morfología y su tamaño de partícula promedio. En el caso de los soportes de P84, se utilizó para observar tanto la superficie como la sección transversal del mismo. De este modo se pudo saber si los poros deseados se formaron correctamente. Por último, el SEM permitió obtener imágenes de la superficie de las membranas para observar la dispersión de los MOFs en la capa de poliamida y verificar si esta era homogénea y continua. El microscopio permite alcanzar aumentos de hasta 300.000 y una resolución de hasta 20 nm, y permite dar una idea clara de la aglomeración de las partículas. El equipo utilizado fue el FEI-Instect F20 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada, con un voltaje acelerador de entre 10 y 20 kV y con un SPOT de entre 2,5 y 3,5 (ambos utilizados tanto para MOFs como para membranas).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) se utilizó para obtener imágenes de las partículas de los MOFs aisladas, ya que tiene una resolución más alta que el SEM (de hasta 2 nm). Además, esta técnica proporciona una medida más precisa de la distribución de tamaños y aglomeración entre partículas. Para la preparación de la muestra los diferentes MOFs, guardados en hexano y sin ser sometidos a una etapa de secado, se dispersaron y se depositaron unas gotas de la suspensión en una rejilla de cobre con recubrimiento de película de carbono. El microscopio utilizado fue el FEI Tecnai T20, localizado en el Laboratorio de Microscopía Avanzada, con un voltaje acelerador de 30 kV.

El método BET (Brunauer – Emmett – Teller) permitió saber, a través de la isoterma, el tipo de material que se sintetizó en lo que al tamaño de poros se refiere, y permitió calcular el área superficial y el volumen de poros de los mismos. Los MOFs se sometieron a la adsorción de nitrógeno a 77 K, variando la presión relativa. El equipo que se utilizó fue el Micrometrics Tristar 3000. Las muestras fueron desgasificadas con una rampa de temperatura de 10°C/min hasta los

200°C y dicha temperatura se mantuvo durante 8 h. Para el método BET se tomó el rango de presión relativa comprendido entre 0,05 y 0,25.

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermo-Gravimetric Analysis) se utilizó para conocer la temperatura de degradación de los MOFs y para saber si las partículas se activaron correctamente mediante el método que se utilizaba para cada una. Como gas de análisis se utilizó aire, y la temperatura se incrementó en intervalos de 10°C hasta 850 °C. El equipo utilizado, perteneciente al CREG, corresponde al modelo Mettler Toledo DSC-1 Star System.

La difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) permitió conocer los planos cristalinos de las partículas, y saber de este modo si las síntesis llevadas a cabo dieron lugar a los MOFs deseados mediante la comparación con los diagramas simulados. El equipo utilizado fue el D-Max 2500 Rigaku X-ray con ánodo rotatorio de cobre a 40 kV y 80 mA.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) que se utilizó junto con el accesorio ATR (Attenuated Total Reflection), permitió conocer las interacciones a nivel molecular tanto de los MOFs, como del soporte de P84, la TFC y las TFNs, de modo que se pudo conocer la estructura final de la membrana tras embeber los diferentes MOFs en la matriz polimérica. El equipo utilizado fue el Bruker Vertex 70 Spectrophotometer con el detector DTGS y el accesorio ATR Golden Gate de diamante. Los espectros se tomaron entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La técnica de medición del ángulo de contacto se utilizó para estudiar el cambio de hidrofobicidad/hidrofilicidad de las membranas TFN al añadir diferentes MOFs. Este se calcula en la superficie de las membranas depositando con una microjeringa una gota de agua destilada y realizando diferentes medidas en distintas zonas para obtener un valor promedio. El equipo utilizado fue el Krüss DSA 10 MK2.

## **2.4. OSN**

Antes de llevar a cabo los experimentos de OSN se prepara la alimentación, que consiste en 200 mL de una disolución de 20 mg/L del colorante Sunset Yellow (452,37 g/mol) en metanol.

En primer lugar se recorta una sección circular de la membrana sintetizada de diámetro igual al área del módulo de nanofiltración (figura 10) y se cierra firmemente la base del módulo para evitar fugas durante el proceso de OSN.

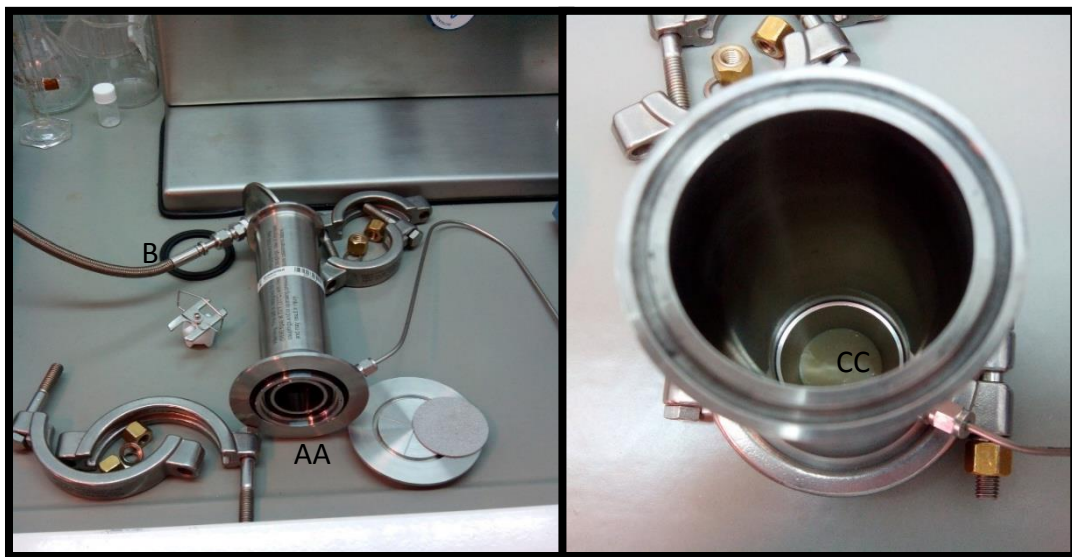


Figura 10: Módulo de OSN desmontado (izquierda) y la membrana colocada en el módulo (derecha). A - compartimento para la membrana, B – tubo de alimentación de nitrógeno gas, C - membrana

En segundo lugar, se coloca el agitador del módulo en el lugar correspondiente, y se añade la disolución de alimentación. Después se cierra la parte superior del módulo, que incluye la conexión con la botella de nitrógeno para ejercer la presión necesaria.

En tercer lugar, se abren las válvulas de la instalación para hacer pasar el nitrógeno, y se incrementa suavemente la presión en el módulo hasta llegar a los 20 bar a los que tienen lugar los experimentos de nanofiltración en este trabajo.

Por último, se coloca una probeta de 100 mL a la salida del módulo para recoger el permeado, y se toman medidas periódicamente hasta pasados treinta min, después de los cuales el caudal alcanza valores más estables (figura 11). Los datos de caudal tomados en la zona de estabilidad son los que darán el caudal de permeado que caracteriza a la membrana. El rechazo característico de la membrana se obtiene mediante la concentración de soluto en el permeado final y el retenido final (la disolución restante que queda en el módulo).



**Figura 11: Módulo de OSN**

La espectrofotometría UV-Vis se utilizó para obtener la concentración de colorante en el permeado y en el retenido después del proceso de nanofiltración. El calibrado se realizó con agua destilada, de modo que las muestras tomadas se secaron a temperatura ambiente para añadir después el mismo volumen de agua destilada. Previamente se realizó un calibrado para relacionar la absorbancia medida por el equipo con la concentración de colorante Sunset Yellow en la muestra. El equipo utilizado fue el Jasco V-670 spectrophotometer. La longitud de onda a la que se produce la máxima absorbancia con el Sunset Yellow es 480 nm.

Los cálculos para obtener el caudal y el porcentaje de rechazo de la membrana a partir de las concentraciones (obtenidas usando la recta de calibrado) están incluidos en el anexo 2.

### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1. Caracterización de los MOFs**

Los resultados de las técnicas de caracterización llevadas a cabo se compararon con la bibliografía de la que se tomó el procedimiento de síntesis [2, 7, 8, 9]. Los resultados han permitido en cada caso verificar tanto la correcta constitución de la estructura cristalina de las nanopartículas como la correcta activación de las mismas.

##### **3.1.1. SEM y TEM**

Ambas técnicas de microscopía muestran una morfología y tamaño (figuras 12 y 13) coincidentes con los resultados reportados en bibliografía [2, 7-9]. A partir del SEM se ha obtenido el tamaño de partícula para cada MOF (tabla 3). Las partículas observadas en TEM aparecen mejor dispersas que las observadas en SEM. La preparación de las muestras es lo que permite obtener partículas más dispersas; para la preparación de las muestras para TEM se parte de partículas ya dispersas en un disolvente orgánico y que nunca se secaron después de su síntesis, mientras que las muestras para SEM deben estar secas y las partículas tienden a aglomerarse durante la etapa de secado [8].

Los tamaños de partícula calculados para los MOFs indican que estos pueden ser calificados como nanopartículas (al menos una de las tres dimensiones menor de 100 nm). Además, los tamaños obtenidos indican que las partículas tienen las dimensiones apropiadas para poder ser dispersadas en la capa selectiva de poliamida sin superar el grosor de la misma (150-300 nm [37]).



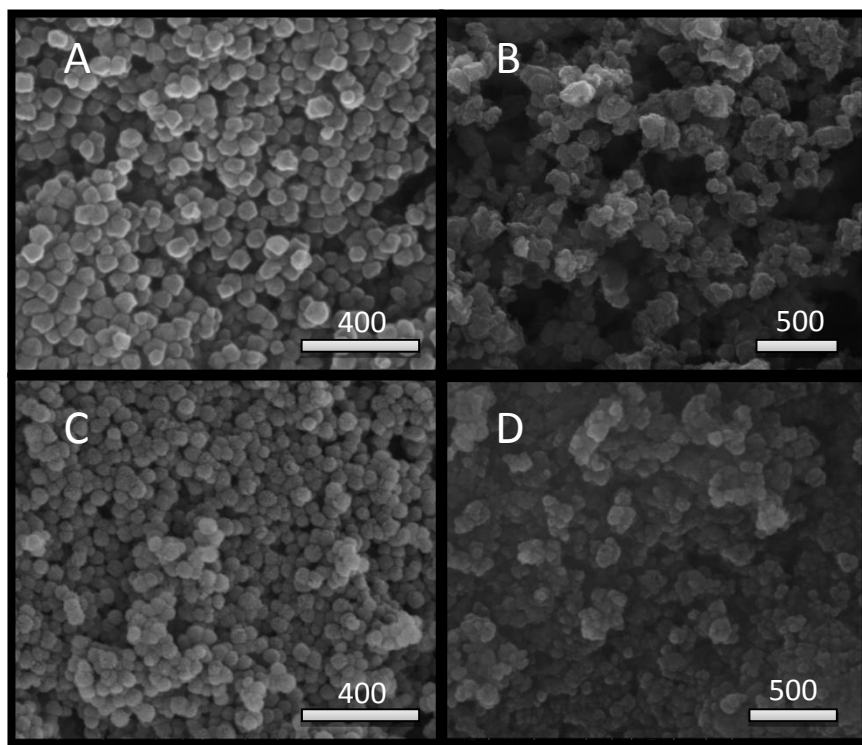


Figura 12: Imágenes de SEM para MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

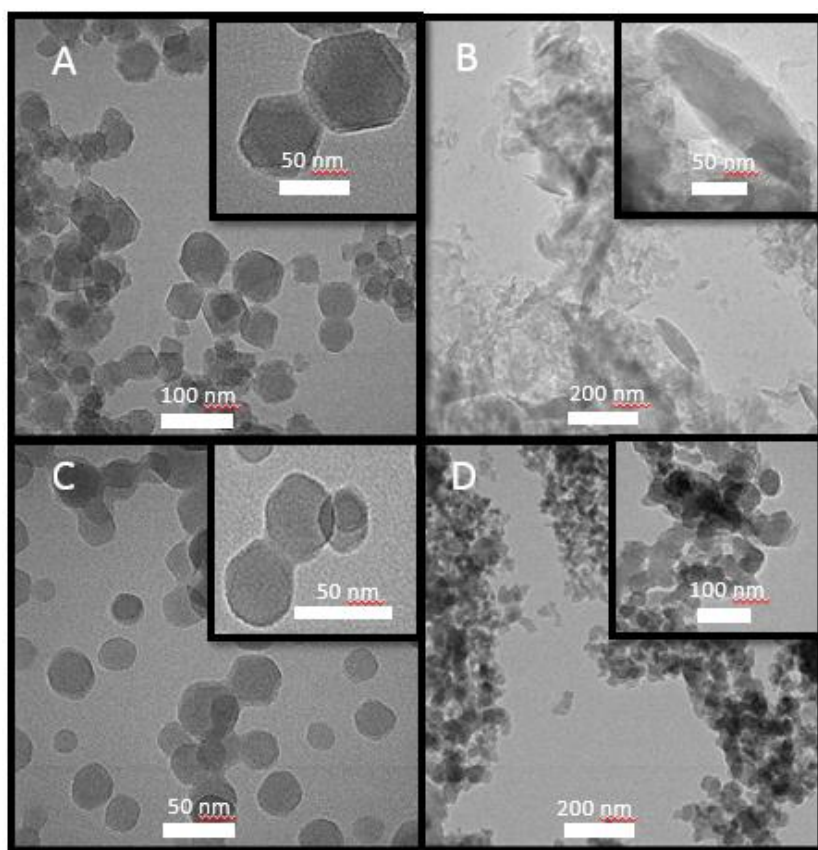


Figura 13: Imágenes de TEM de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

### 3.1.2. BET

En todos los casos se han obtenido valores para las áreas superficiales coincidentes con las mostradas en bibliografía [2, 7-9] (tabla 3). En dicha tabla se muestran también los tamaños de poro para cada MOF publicados en bibliografía.

La isoterma obtenida (figura 14A) mediante el método BET para el MIL-101(Cr) muestra dos subidas de adsorción de N<sub>2</sub>, a  $P/P_0 = 0,1$  y  $P/P_0 = 0,2$ , correspondientes al llenado de los poros de 2,9 y 3,4, respectivamente. La histéresis observada a altas presiones relativas representa la condensación capilar que tiene lugar entre las partículas nanométricas del MOF [12].

En el caso del MIL-68(Al) la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> (figura 14B) es de tipo I [7], correspondiente a materiales microporosos. Una vez más aparece una histéresis casi al cierre de la isoterma que se relaciona con el vaciado por condensación capilar de huecos mesoporosos formados entre las partículas agregadas. Una isoterma similar se le atribuye al ZIF-8 (figura 14C), propia exclusivamente de partículas microporosas.

Se debe advertir la ausencia de isoterma de adsorción de nitrógeno para el ZIF-11, ya que dicho MOF tiene un tamaño de poro menor que el diámetro cinético de la molécula de nitrógeno (3,00 Å frente a 3,64 Å).

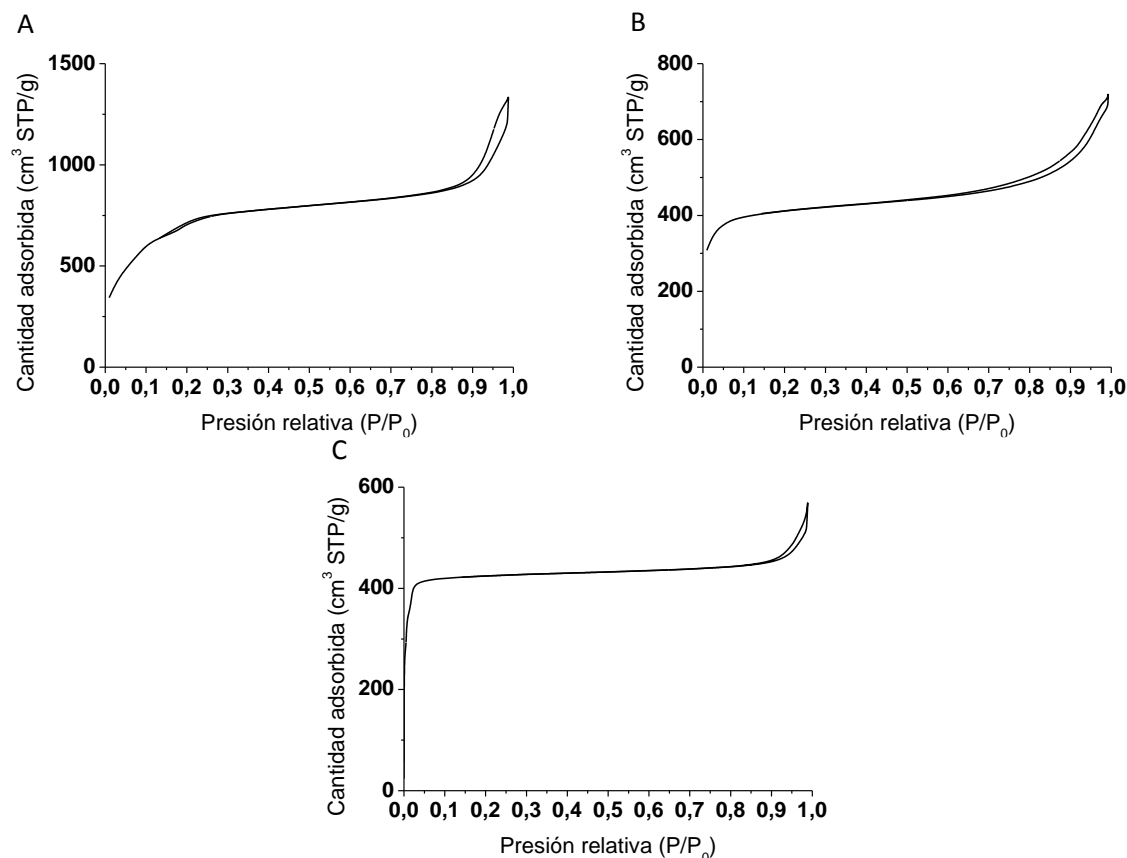


Figura 14: Isothermas obtenidas por el método BET MIL-101(Cr) (a), MIL-68(Al) (b) y ZIF-8 (c)

### 3.1.3. XRD

En los cuatro casos los correspondientes difractogramas de rayos X (XRD) indican la presencia de los planos cristalográficos principales de cada una de las estructuras de los MOFs, ya que coinciden tanto con los espectros simulados (figura 15) como con los espectros publicados [2, 7-9].

El espectro del ZIF-11 muestra una línea base característica de materiales parcialmente amorfos. En el trabajo al que aquí se hace referencia, realizado por Sánchez-Laínez y cols. [9], se demuestra que en función del tiempo de síntesis el ZIF-11 tiende a formar cristales más grandes y con planos cristalográficos más definidos. En consecuencia, a menores tiempos, se consiguen partículas más pequeñas, sin cristalinidad aparente, pero con buena parte de la estabilidad química y de las propiedades de adsorción de ZIF-11 cristalino. En este trabajo resulta interesante utilizar partículas de ZIF-11 nanométricas para ser posteriormente embebidos en la capa selectiva de la membrana.

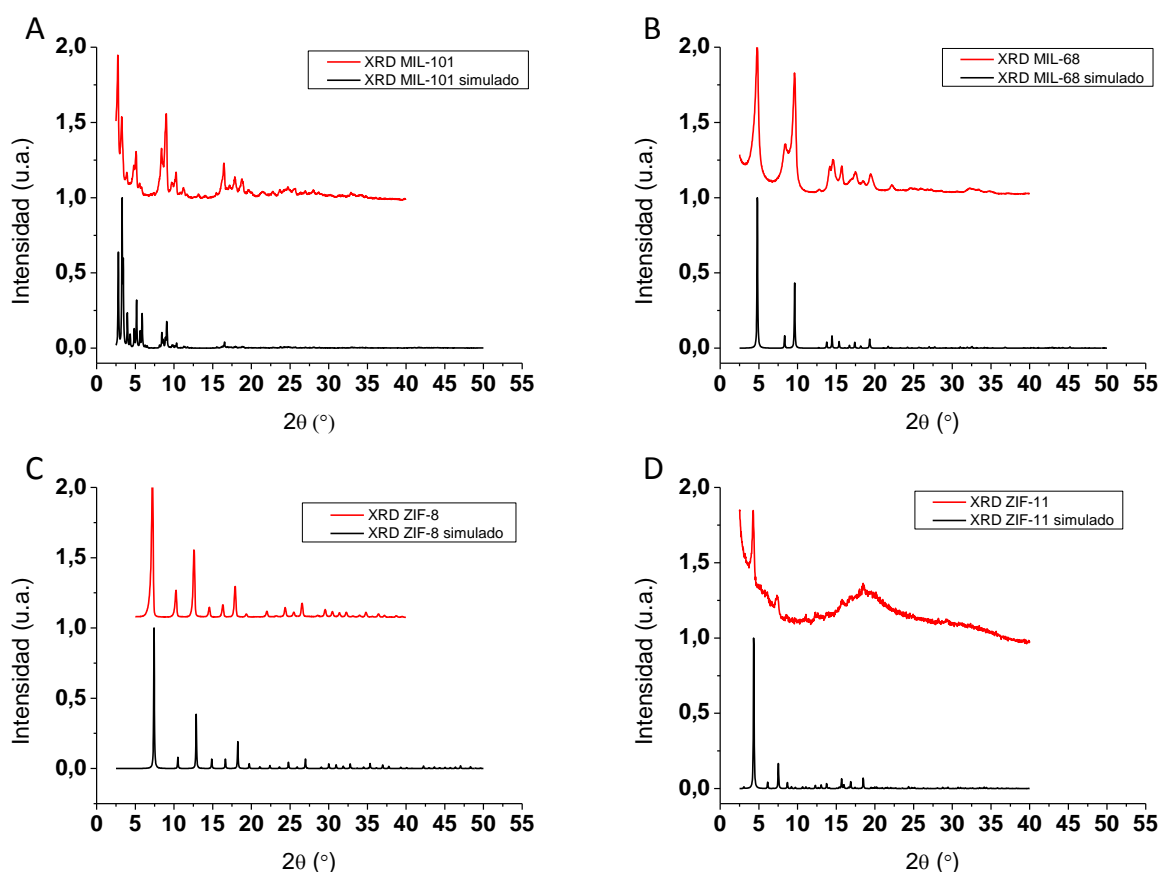


Figura 15: Diagramas XRD de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

#### 3.1.4. TGA

El análisis termo-gravimétrico del MIL-101(Cr) presenta tres caídas de masa a tres temperaturas diferentes. La primera pérdida de masa, del 5,1% producida entre 30 °C y 100 °C se relaciona con la pérdida de moléculas de agua alojadas en las cavidades grandes de la estructura. La segunda pérdida de masa, del 1,7% que se produce entre 100 °C y 350 °C, se debe a la pérdida de moléculas de agua alojadas en las cavidades menores de la estructura de MIL-101(Cr) [10]. Finalmente, la pérdida principal de masa, del 61% del material, se observa a 350 °C (figura 16A), relacionada con la degradación de la estructura por la pérdida de grupos hidroxilo y del ligando orgánico.

La curva de TGA del MIL-68(Al) muestra la pérdida de masa característica del MOF a 500 °C, del 65,6%, correspondiente a la degradación de las moléculas de ligando orgánico coordinado con el metal y que indica la estabilidad térmica del compuesto y la máxima temperatura soportable en las condiciones dadas en atmósfera de aire. La técnica termo-gravimétrica muestra también una pequeña pérdida de masa, del 3,1%, que se produce paulatinamente desde la temperatura de inicio del ensayo hasta la temperatura de degradación. Dicha pérdida se relaciona con la evaporación de moléculas de agua adsorbidas en el interior de la estructura (figura 16B) [7].

El ZIF-8 muestra una activación completa del material (figura 16C). La principal pérdida de masa, que tiene lugar a partir de los 400 °C, se atribuye a la descomposición del ligando orgánico en atmósfera de aire [8].

El ZIF-11 (figura 16D) muestra una activación completa del sólido por la ausencia de pérdidas de masa de la muestra antes de llegar a la temperatura de descomposición. A 400 °C aproximadamente tiene lugar la degradación del sólido, debido a la reacción del ligando de la estructura con la atmósfera de medición [9] y produciendo así la pérdida del 65,2% de la masa del sólido.

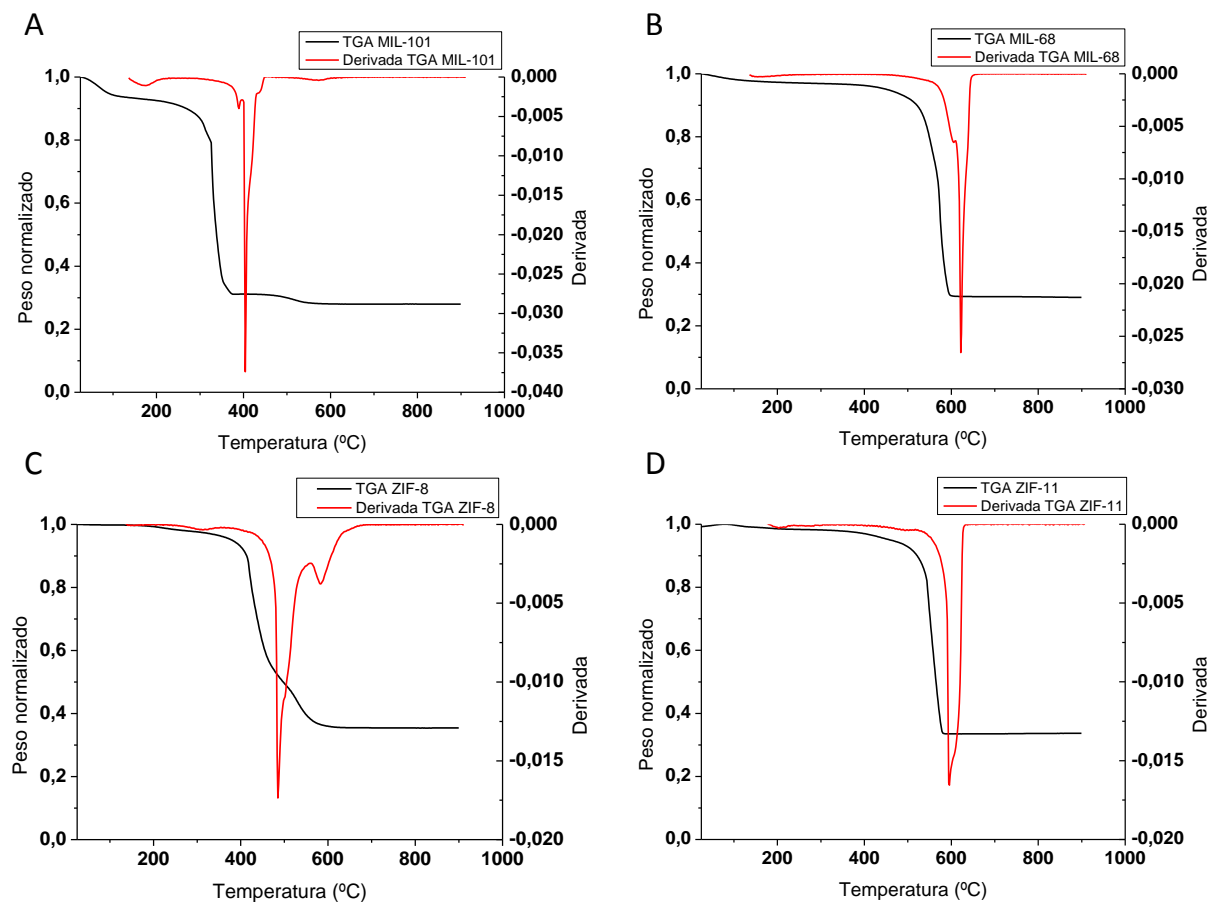


Figura 16: Diagramas de TGA de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

Tabla 3: Resumen de resultados de los MOFs caracterizados

MOF	Tamaño de partícula (nm)	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poros (nm)	Volumen de poros (cm <sub>3</sub> STP /g)
MIL-101(Cr)	70 ± 6	2597 ± 31	2,9 - 3,4 [10]	1,52
MIL-68(Al)	136 ± 15	1394 ± 23	1,6 - 1,7 [13]	0,48
ZIF-8	62 ± 4	1410 ± 25	0,4 [8]	0,76
ZIF-11	79 ± 10	-	0,3 [9]	0,11 [9]

### 3.2. Caracterización de los soportes de poliimida P84

Las imágenes de SEM muestran una porosidad en los soportes sintetizados con baño en agua destilada (figura 17A) coincidente con los resultados reportados en bibliografía [1], y que son por tanto los buscados para la preparación de las membranas TFC y TFN. Esto contrasta con los soportes sintetizados con baño de agua de grifo (figura 17B), donde se aprecia la ausencia absoluta de los poros requeridos.

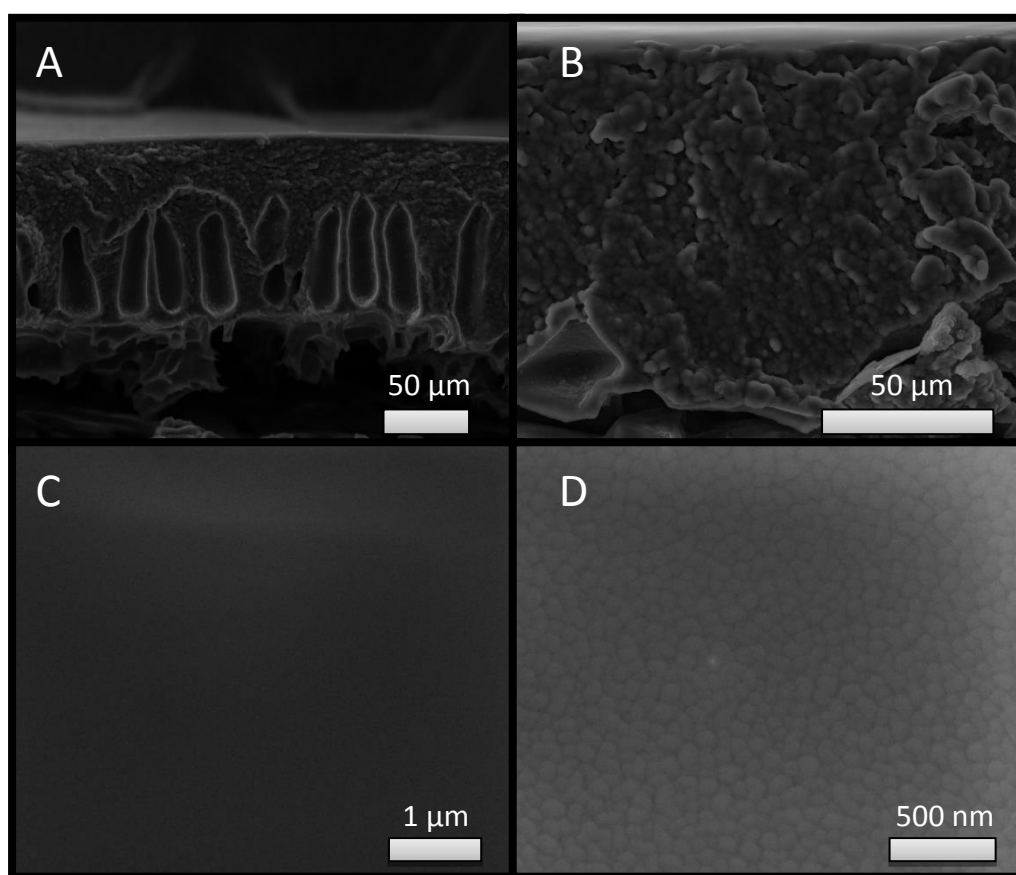


Figura 17: Imágenes de SEM de soporte P84 con baño de agua destilada (a) y con baño de agua de grifo (b)

En trabajos anteriores [14] se muestra el efecto que sales de sodio como cloruro de sodio y carbonato de sodio tienen sobre los poros del soporte. Durante la inversión de fase, el agua del baño difunde a través del polímero hacia el fondo, haciéndolo precipitar. Si el agua tiene sales disueltas, esa difusión y por tanto, la precipitación del polímero ocurre de manera más lenta. De este modo, se genera un soporte poroso uniforme a lo largo de todo su espesor. Por el contrario, si el agua no tiene sales disueltas (agua destilada), el proceso de difusión es más rápido, generando una capa uniforme densa en la superficie que dificulta la penetración del agua en todo el ancho de la capa de P84, permitiendo así la generación de poros de mayor tamaño.

### 3.3. Caracterización de las TFC y TFN

#### 3.3.1. SEM

La imagen de SEM de la TFC, sin postratamiento alguno, analizada (figura 18) muestra la capa de poliamida polimerizada sobre el soporte de poliimida P84 con las típicas formas anulares [15]. Se observa además, desde una perspectiva más general (figura 9 del anexo), la homogeneidad con la que las estructuras anulares se forman a lo largo de toda la superficie. Esto indica que la capa de poliamida se ha formado correctamente mediante la reacción de IP.

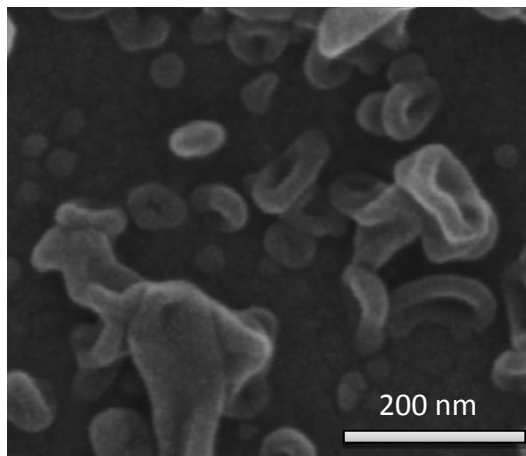


Figura 18: SEM de la TFC sin postratamiento

Las imágenes SEM de las membranas TFN demuestran la presencia de los MOFs que se han añadido junto con el cloruro de acilo en la IP (figura 19). Se puede apreciar la poliamida describiendo las mismas formas que en el caso de la TFC y aglomeraciones de los MOFs añadidos unidos a ésta, formando una capa única sobre el soporte de P84.

En todos los casos se advierte la presencia de aglomeraciones, debido a la utilización de MOFs que fueron secados después de su síntesis. El proceso de secado produce aglomeración, y su dispersión en hexano junto con el cloruro de acilo mediante ultrasonidos no permite la completa desagregación de las partículas de MOF.



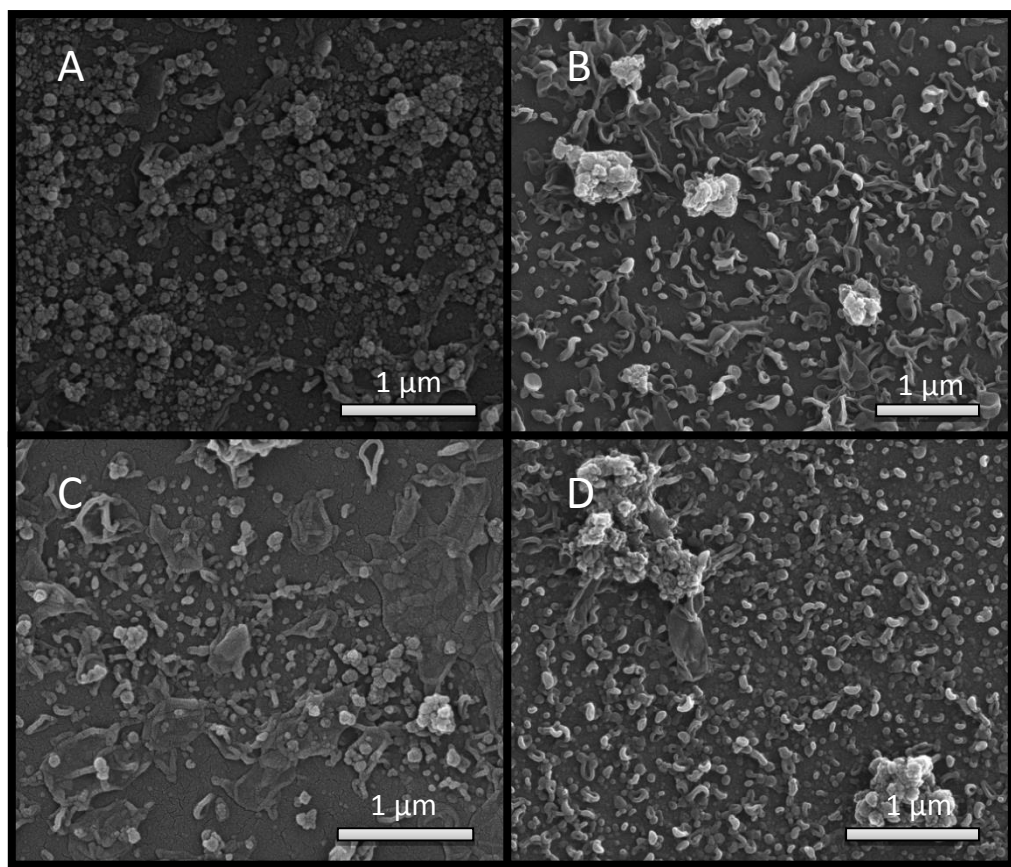


Figura 19: Imágenes de SEM de las membranas con MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

### 3.3.2. FTIR

Mediante el FTIR (figura 20) se comprueba la composición de las membranas TFC y TFN construidas con los diferentes MOFs. En los espectros se observan los principales picos constituyentes del soporte de poliimida P84 y de la capa de poliamida.

Los picos del soporte de P84 presentes en los números de onda de  $1642\text{ cm}^{-1}$  y  $1532\text{ cm}^{-1}$  (figura 20) indican la presencia de enlaces C=O en *stretching* y C-N en *stretching* respectivamente, formados mediante el postratamiento de *cross-linking* [25]. Como se observa, ambos picos quedan presentes tanto en las membranas TFC como en las membranas TFN con los diferentes MOFs embebidos. En el mismo soporte, se advierte la presencia de un pico muy pronunciado a  $1090\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace –C-H- que interacciona mediante *stretching* simétrico localizado en el éter del PEG. Este compuesto es eliminado de la estructura durante la IP por la disolución acuosa de MPD, por lo que en la TFC desaparece [15].

Por tanto, mediante el análisis FTIR se verifica la correcta formación de la membrana tanto en lo que a síntesis se refiere, como a lo que atañe a los postratamientos efectuados, como el *cross-linking* con HDA y el tratamiento con PEG.



La contribución de los MOFs al espectro FTIR de las membranas TFN es muy discreta debido a la baja proporción de dichos cristales dentro de las membranas. Membranas preparadas en condiciones similares llegan a tener un 12% de MOF en la capa de poliamida [2]. Se distingue un pico a  $1413\text{ cm}^{-1}$  (figura 20A) en la TFN formada con MIL-101(Cr) debido al grupo  $\text{COO}^-$  del ligando del MOF. Otros picos pronunciados del MIL-101(Cr) no son visibles (como a  $1500$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) en la membrana TFN por estar superpuestos por otros picos de la membrana TFC.

En el caso del MIL-68(Al), se observan picos a  $1600$ ,  $1414$  y  $987\text{ cm}^{-1}$  en la TFN con dicho MOF que coinciden con los picos principales de la estructura cristalina a esos números de onda (figura 20B). En el caso del ZIF-8 y ZIF-11, debido a la baja intensidad de sus picos (figura 20C, D) y a la baja proporción de MOF en la membrana, no se observan sus picos principales.

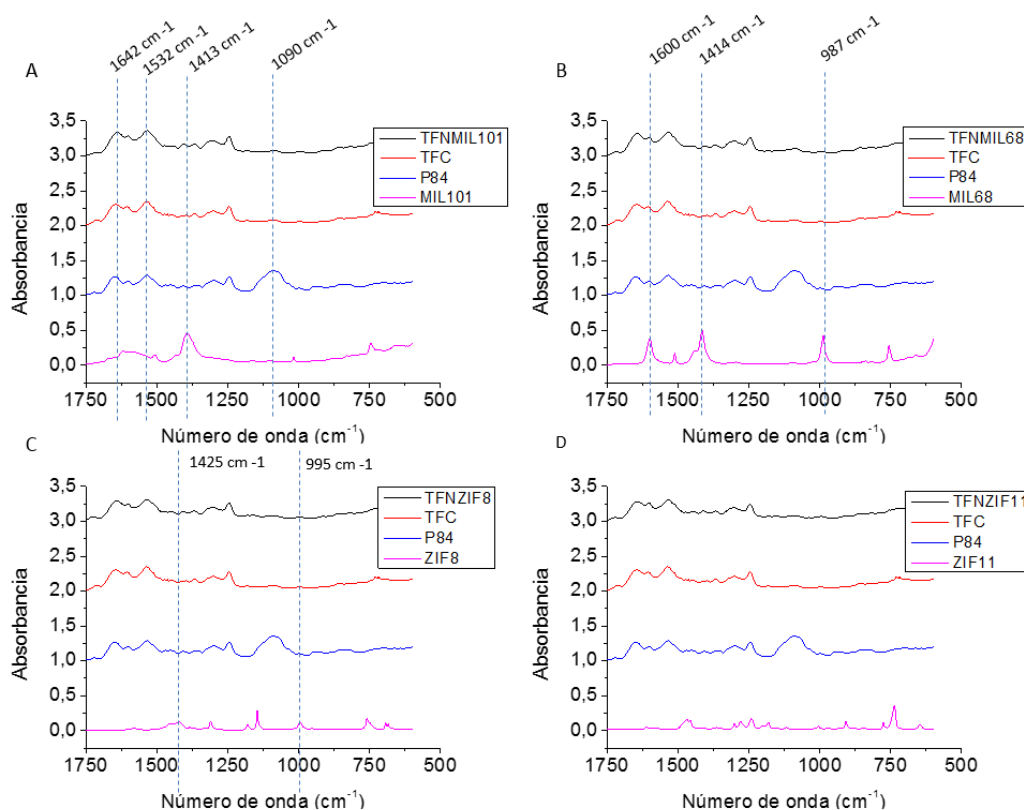


Figura 20: Diagramas de FTIR-ATR de las membranas con MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d)

### 3.3.3. Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto medidos siguen la tendencia dictada por los MOFs añadidos (tabla 4); el ZIF-8 y el ZIF-11 son MOFs hidrófobos, por lo que el ángulo medido aumenta respecto al de la membrana TFC. Por otro lado, el MIL-101(Cr) y MIL-68(Al), ambos hidrófilos, hacen aumentar el ángulo de contacto. Además, esta técnica permite comprobar que las nanopartículas han quedado embebidas en la película ultrafina, quedando algunas de ellas en la superficie.

Tabla 4: Ángulos de contacto de las TFN construidas

Membrana	Ángulo
TFC	70,7 ± 3,9
ZIF-11	88,7 ± 5,5
ZIF-8	97,2 ± 5,9
MIL-101	75,9 ± 9,1
MIL-68	77,4 ± 8,0

## 3.4. OSN

### 3.4.1. Efecto del soporte

Los resultados de la caracterización de los soportes de poliimida ya mostraban las diferencias evidentes entre el soporte sintetizado con agua de grifo y el soporte sintetizado con agua destilada. Dichas diferencias radicaban en la completa ausencia de poros asimétricos cuando el baño era agua de grifo (figura 17A y 17b). Sin embargo, desde una perspectiva superficial (figura 17C y 17D) se observan formas distintas en sendos soportes: cuando la inversión de fase tiene lugar en un baño de agua de grifo, en la superficie se observa la unión de aglomeraciones de polímero creando una estructura porosa, mientras que cuando se sintetiza con un baño de agua destilada la superficie parece más densa y homogénea. Esto tiene consecuencias importantes en la IP para formar la capa selectiva de poliamida, ya que las aglomeraciones de polímero dejan espacios entre ellas que permiten que el MPD penetre en todo el espesor del soporte. Esto no permitiría la formación de la capa selectiva durante el proceso de polimerización interfacial, debido a la ausencia de reactivo MPD.

Los resultados, presentados en la figura 21, muestran diferencias significativas entre dos membranas construidas con los dos soportes. Cuando se utiliza un soporte sintetizado con agua del grifo se obtiene una membrana dos veces más permeable y mucho menos selectiva. Esto se produce por la ausencia de la capa de poliamida, la cual ofrecería resistencia al transporte y aportaría selectividad a la membrana. El soporte preparado en baño de agua destilada propicia la correcta formación de la capa selectiva de poliamida sobre él, generando así una retención y caudal que siguen la misma tendencia que los resultados publicados por Sorribas y cols [2]. No

obstante se mantienen diferencias en los resultados por la influencia que otros factores (anexo 1) tienen sobre el proceso de nanofiltración. El principal en este caso es el modo de operación; en este trabajo se opera en discontinuo y con unos tiempos de proceso cortos (de treinta min a una hora), mientras que en el artículo referido se muestran resultados de una instalación en continuo y con tiempos de proceso entorno a diez h.

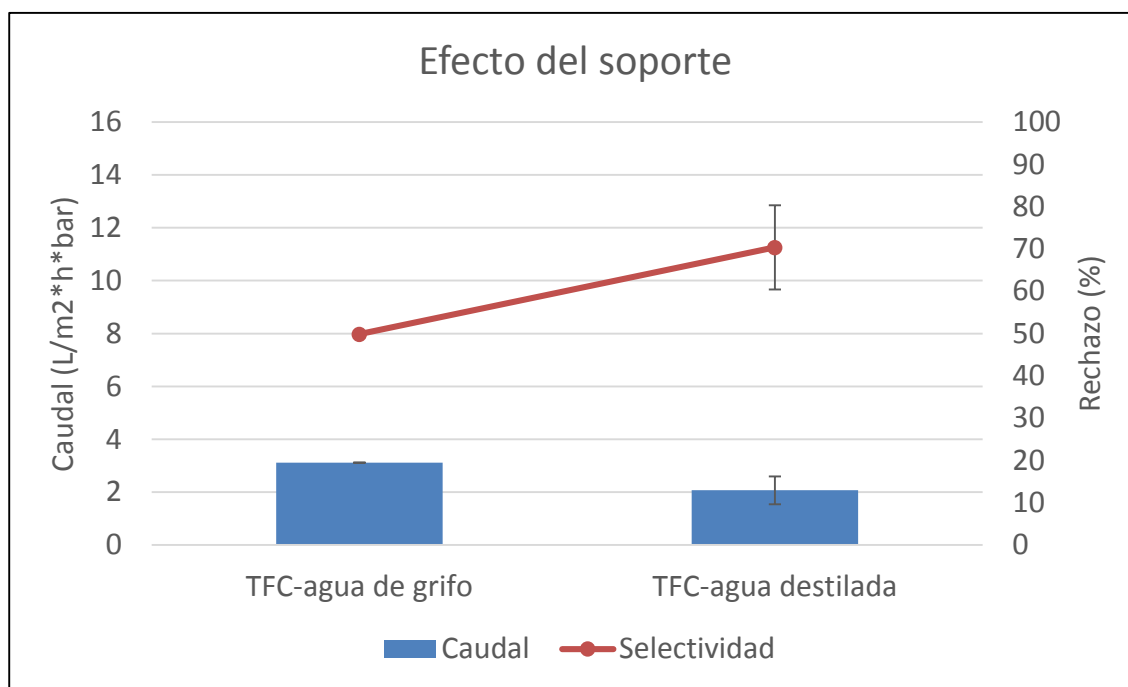


Figura 21: Efecto del soporte en la OSN

### 3.4.2. Efecto del postratamiento

De la comparación entre membranas TFC sin postratamiento y con dos postratamientos diferentes con DMF (baño y filtrado) se han obtenido los resultados que se muestran en la figura 22. Se observa una influencia evidente en el funcionamiento durante el proceso de OSN. Cuando solo se aplica el baño con DMF durante 10 min se observa un incremento de hasta el doble en lo que a caudal se refiere, y un incremento desde un 70% hasta un 83% en el rechazo de la membrana. No obstante, se ha podido comprobar que cuando se realizó a la membrana anterior el postratamiento de filtrado con DMF durante 10 min a 20 bar, el caudal se multiplicó por tres respecto a la membrana sin postratamiento. En el mismo caso, la retención se incrementó hasta un 96% de retención.

En otros trabajos, como el realizado por Sorribas y cols. [2], se ha comprobado que ambos postratamientos mejoran el funcionamiento de la membrana en nanofiltración. Además,

en dicha publicación se comprobó que el postratamiento con filtrado de DMF fue el más efectivo, tal y como se ha observado aquí.

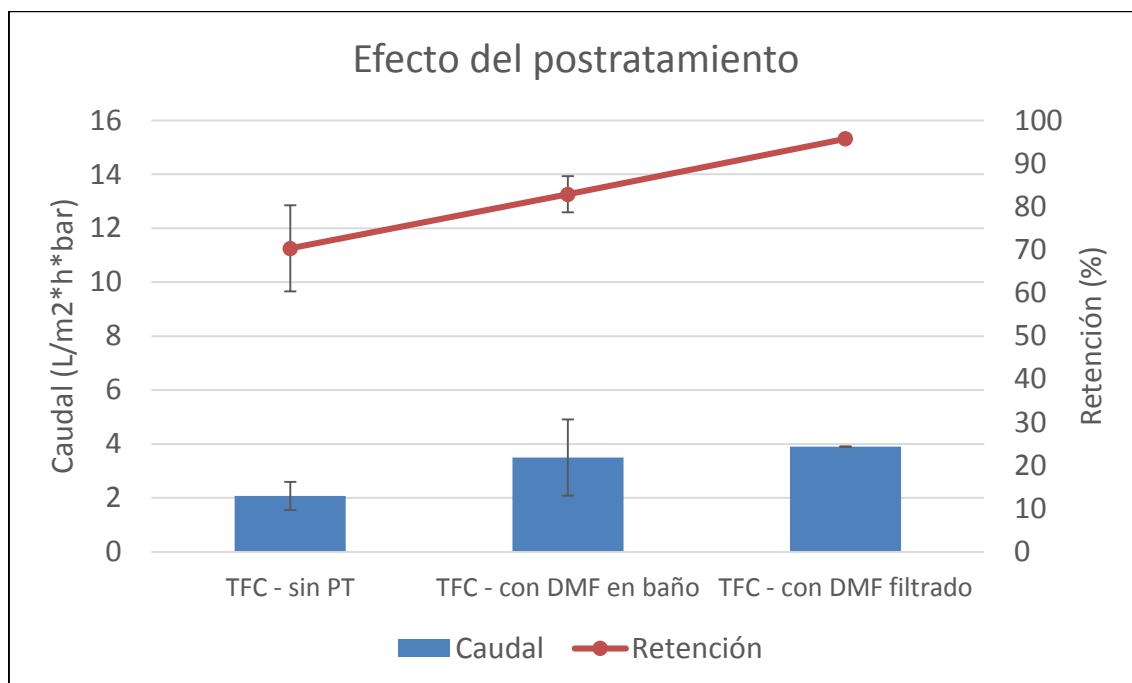


Figura 22: Efecto del postratamiento de la membrana en la OSN

Este efecto se explica, como ya se indica en otros trabajos [15], mediante la similitud entre los parámetros de Hildebrand de la DMF y la poliamida (24,8 y 23 MPa<sup>1/2</sup>, respectivamente), que sugieren que el DMF es un agente que disuelve la poliamida. Cuando la DMF entra en contacto con la membrana disuelve fragmentos de bajo peso molecular del polímero y por lo tanto disminuye la resistencia al flujo, influyendo en el caudal de permeado. El baño con DMF produce este efecto pero a nivel superficial, observándose a simple vista una reducción considerable en la rugosidad de la membrana. El filtrado con DMF, sin embargo, produce este efecto en todo el volumen de la membrana, haciendo que el efecto en el caudal sea más evidente.

Además, la DMF es un agente químico que se absorbe en la capa selectiva, provocando un efecto de compresión que elimina los defectos superficiales y por lo tanto generando un incremento notable en la retención del soluto en la OSN [15].

### 3.4.3. Efecto de la concentración de TMC y el tiempo de reacción en la IP

Cuando se incrementa la concentración de TMC que reacciona y el tiempo de reacción en la IP para formar la capa selectiva de poliamida se observa una variación tanto en el caudal

de permeado como en el rechazo efectuado por la membrana (figura 23). No existe, sin embargo, tal variación cuando las membranas se someten al postratamiento con DMF filtrado.

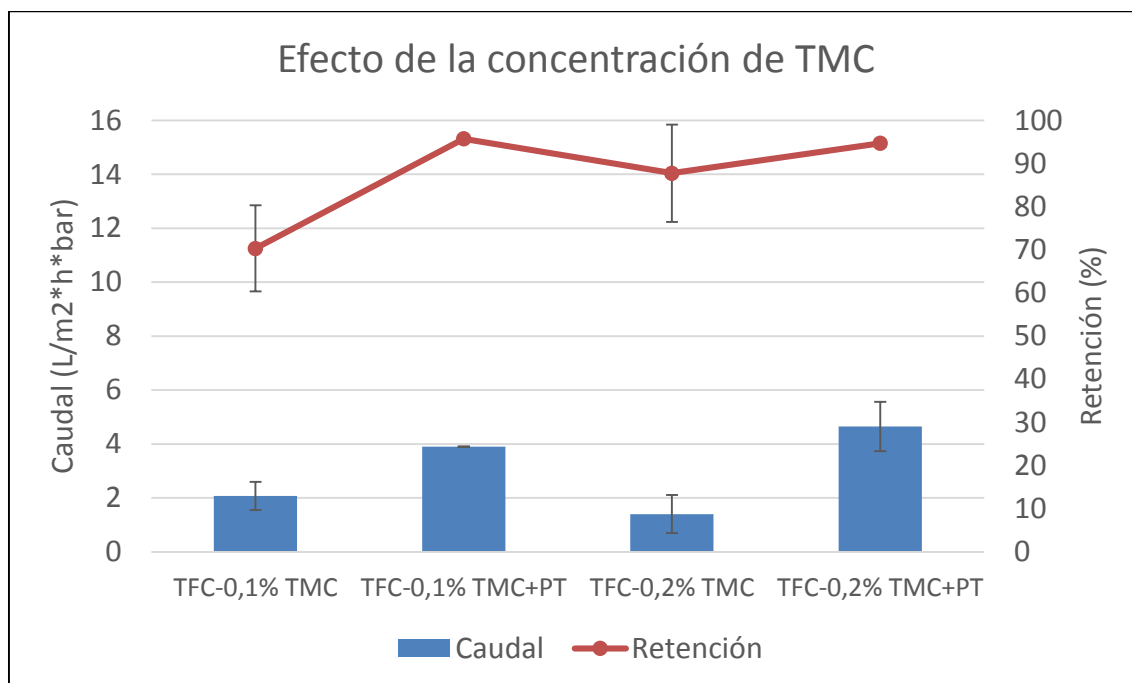


Figura 23: Efecto de la concentración de TMC en la OSN. PT hace referencia al postratamiento

Se observa un descenso del caudal de permeado en las membranas tratadas con baño de DMF cuando se dobla la concentración de TMC y el tiempo de reacción, así como un incremento en la retención. Este fenómeno concuerda con los resultados obtenidos por Ahmad y cols. [18], que muestran cómo disminuye el tamaño de poro de la membrana conforme se incrementa la concentración de TMC, lo que implica un descenso del caudal de permeado. Del mismo modo, la influencia en la retención sigue la misma tendencia, siendo más clara incluso cuanto mayor es el tiempo de polimerización en la IP. Sin embargo, cuando se trata con DMF filtrado, ambas membranas muestran valores similares de flujo de permeación y rechazo. En base a estos resultados, se utilizará a partir de ahora 0,1% de TMC y un minuto de reacción para sintetizar la capa selectiva de poliamida.

### 3.4.4. Efecto del MOF

En vista de los resultados obtenidos en el apartado sobre influencia del PT en el funcionamiento de la membrana, se ha decidido aplicar ambos postratamientos (baño y filtración con DMF) a todas las membranas TFN sintetizadas.

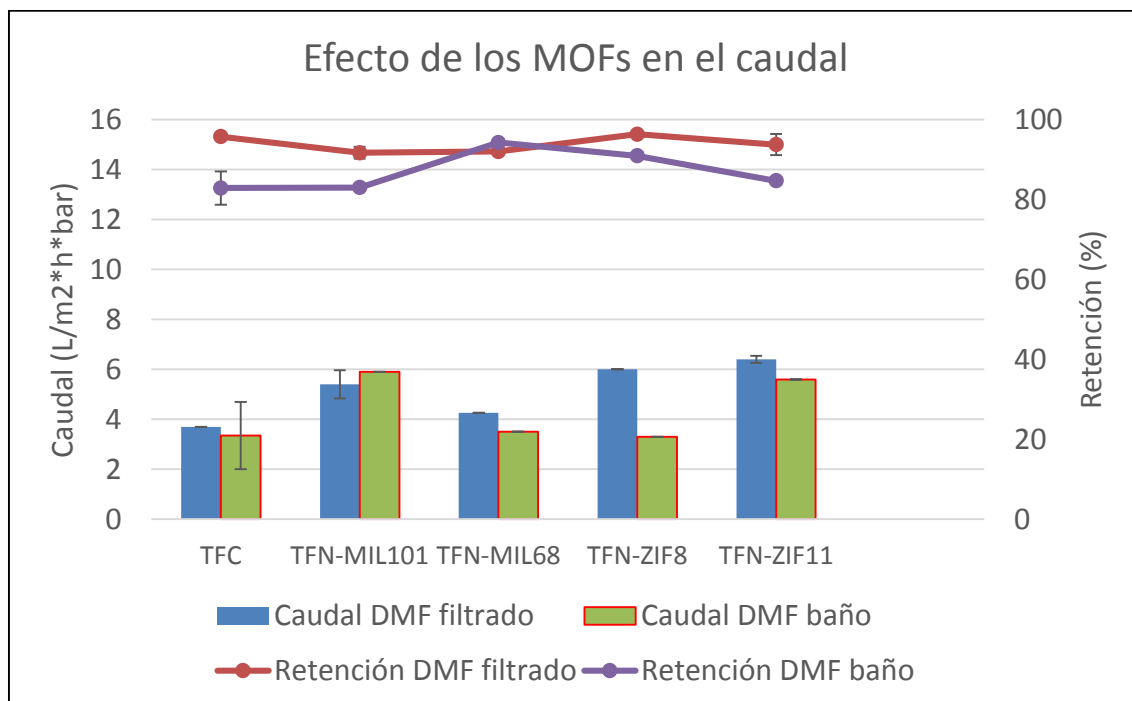


Figura 24: Efecto de los MOFs en la OSN

El efecto generado por la adición de MOFs en el funcionamiento de las membranas se traduce en un incremento del caudal de permeado (figura 24). Como se observa en la figura 24 tras el tratamiento con DMF filtrado la presencia de los MOFs ZIF-11, ZIF-8 y MIL-101(Cr) en la membrana TFN provocan un incremento en la permeación de casi el doble con respecto a la membrana TFC sin MOF. La adición del MOF MIL-68(Al) provoca también un incremento aunque más moderado. Los rechazos, por otra parte, se mantienen constantes incluso al añadir los MOFs, superiores al 90% en todas las membranas tras el postratamiento con filtración con DMF. Además de provocar ligeros incrementos en el rechazo de soluto, el postratamiento ha originado un aumento evidente en el caudal de permeado, efecto ya observado en las membranas TFC.

El incremento del caudal de permeado se debe tanto a la porosidad aportada por las nanopartículas de MOF [2] (área específica y volumen de poro de los MOFs de la tabla 3), como a una posible aglomeración de las mismas, creando huecos selectivos que actúen como caminos preferenciales para el disolvente. Por otro lado, la retención se mantiene, o incluso aumenta al añadir los MOFs, debido a que las nanopartículas quedan embebidas en el polímero que forma

la capa selectiva (poliamida) [40]. Además, el carácter orgánico de los MOFs favorece la interacción entre estos y la capa selectiva, y por lo tanto evita la formación de huecos no selectivos durante la IP [2].

El aumento de permeación observado al adicionar los MOFs ZIF-8 y ZIF-11 se relaciona con un mayor volumen libre en la capa de poliamida, causado por la porosidad de dichos MOFs (efecto más pronunciado para el caso del ZIF-8) y por los huecos entre nanopartículas creados por la aglomeración de las mismas (efecto más pronunciado en el caso del ZIF-11). Además, el carácter hidrófobo de dichos MOFs disminuye las interacciones de las TFN con las moléculas de metanol, acelerando el paso de estas a su través y aumentando por lo tanto el flujo. Este efecto se ha observado también en otros trabajos previos para procesos de nanofiltración de metanol y THF (tetrahidrofurano) [2], así como para procesos de ósmosis inversa [40]. En el caso del MIL-101(Cr) y MIL-68(Al), la influencia en el caudal se debe al efecto de sus poros hidrófilos sobre el mecanismo de transporte del metanol, basado en la solución-difusión. Así, los poros de estos MOFs adsorben más fuertemente las moléculas de metanol, disminuyendo el flujo. Sin embargo, los resultados obtenidos con el MIL-101(Cr) son semejantes a los obtenidos para las membranas TFN con ZIF-8 y ZIF-11, debido a la alta porosidad y volumen de poro del MIL-101(Cr), el cual crea caminos preferenciales para las moléculas del disolvente.

En resumen, la influencia de los MOFs en el funcionamiento de las membranas TFN se basa en dos efectos:

- La porosidad relativa a las nanopartículas: tanto por las propias cavidades internas de los MOFs (en el caso del MIL-101 (Cr) y MIL-68 (Al)), como por el volumen libre generado por los MOFs hidrófobos (ZIF-11 y ZIF-8) que pueden tener una interacción ligeramente menos favorable con la poliamida que los MOFs con ligandos tipo carboxilato. Además el ZIF-11, debido a la aglomeración de sus pequeñas partículas, puede producir un efecto extra en este último sentido de generación de volumen libre.
- El carácter hidrófilo e hidrófobo: la hidrofobicidad del ZIF-8 y ZIF-11 aumenta el caudal de permeado por repeler el metanol. Por el contrario, la hidrofiliidad del MIL-101 y MIL-68 lo disminuye por el efecto contrario.

#### 4. Conclusión y líneas de investigación para continuar

En base a los objetivos que se plantearon cuando se comenzó este proyecto, se extraen de los resultados obtenidos las siguientes conclusiones:

1. El soporte poroso de poliimida es un factor determinante en el funcionamiento de la membrana. El uso de agua del grifo en el proceso de inversión de fase genera una estructura porosa simétrica a lo largo del espesor de la membrana con poros superficiales que impiden la retención de MPD en su superficie, y por lo tanto impide la formación de la capa selectiva de poliamida.
2. El DMF filtrado ha resultado ser el postratamiento más efectivo a la hora de mejorar el funcionamiento de las membranas estudiadas, tanto de las membranas TFC como TFN. Mediante el efecto de disolución y compactación que provoca en la capa de poliamida de la membrana se ha conseguido aumentar el caudal de permeado y el rechazo al eliminar defectos.
3. Incrementar la concentración de TMC respecto a valores utilizados en trabajos anteriores [2] así como incrementar el tiempo de reacción no ha mostrado un mejor funcionamiento de las membranas TFC. Por ello se concluye que 0,1% de TMC en la fase orgánica y un minuto de polimerización son los parámetros óptimos para la síntesis de la poliamida.
4. La inclusión de MOFs ha mostrado los resultados que en principio se esperaban. El caudal de permeado se ha visto incrementado, mientras que la retención se ha mantenido constante. S. Sorribas y cols. [2] demostraron que entre los MOFs que incluyeron en las membranas TFN sintetizadas, el MIL-101(Cr) se mostró el más efectivo; incrementaba el caudal de permeado de manera significativa. En este proyecto se ha comprobado que el ZIF-11 ha sido el que más incremento de caudal ha causado, posiblemente debido a la aglomeración de partículas observadas por SEM y TEM, creando huecos selectivos que favorecen el paso de MeOH a su través, por su porosidad y por el carácter hidrófobo.  
Se han logrado unos resultados satisfactorios para las membranas TFN, consiguiendo aumentar con todos los MOFs utilizados la permeación de MeOH con rechazos superiores al 90 % para un PM de 452 Da.

Por último, cabe destacar que a escala industrial es más común la utilización de membranas en continuo [2]. Por esta razón, sería interesante comprobar el funcionamiento de las membranas sintetizadas en una instalación en continuo a escala de laboratorio, además de comprobar si el rechazo de moléculas de peso molecular más pequeño se mantiene igual en valores superiores al 90 %.



## Lista de figuras

Figura 1: Esquema del módulo de membrana .....	2
Figura 2: Vista de perfil de una membrana asimétrica [1].....	5
Figura 3: composición de la membrana mixta [5].....	6
Figura 4: Estructuras del MIL-101 (A [6]), MIL-68 (B [7]), ZIF-8 (C [38]) y ZIF-11 (D [39]) .....	8
Figura 5: Autoclave (izquierda) y autoclave desmontada (derecha). A - recipiente de teflón, B – carcasa de acero, C – tapa de acero y D – sistema de alivio de presión.....	11
Figura 6: Sistema de reflujo. A – sistema de refrigeración, B - matraz .....	12
Figura 7: Aplicador de película al inicio (izquierda) y el aplicador en funcionamiento (derecha). A – aplicador de película, B – Soporte de polipropileno soportado sobre la lámina de vidrio.....	13
Figura 8: Esquema de la reacción de polimerización entre el TMC y MPD [36] .....	14
Figura 9: Equipo de IP (izquierda). A – filtro del equipo, B - embudo, C – Soporte de P84 sobre el filtro.....	15
Figura 10: Módulo de OSN desmontado (izquierda) y la membrana colocada en el módulo (derecha). A - compartimento para la membrana, B – tubo de alimentación de nitrógeno gas, C - membrana.....	19
Figura 11: Módulo de OSN .....	20
Figura 12: Imágenes de SEM para MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d).....	22
Figura 13: Imágenes de TEM de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d).....	22
Figura 14: Isotermas obtenidas por el método BET MIL-101(Cr) (a), MIL-68(Al) (b) y ZIF-8 (c).....	23
Figura 15: Diagramas XRD de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d) .....	24
Figura 16: Diagramas de TGA de MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d).....	26
Figura 17: Imágenes de SEM de soporte P84 con baño de agua destilada (a) y con baño de agua de grifo (b) .....	27
Figura 18: SEM de la TFC sin postratamiento .....	28
Figura 19: Imágenes de SEM de las membranas con MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d).....	29
Figura 20: Diagramas de FTIR-ATR de las membranas con MIL-101 (a), MIL-68 (b), ZIF-8 (c) y ZIF-11 (d).....	30

<b>Figura 21: Efecto del soporte en la OSN .....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 22: Efecto del postratamiento de la membrana en la OSN .....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 23: Efecto de la concentración de TMC en la OSN. PT hace referencia al postratamiento .....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 24: Efecto de los MOFs en la OSN.....</b>	<b>35</b>

## **Lista de tablas**

<b>Tabla 1: Clasificación de los procesos de filtración por membrana con la presión como fuerza impulsora y el disolvente en estado líquido .....</b>	<b>3</b>
<b>Tabla 2: Resumen de valores para cada factor en la síntesis de cada membrana (* El valor tomará el factor será el que mejores resultados haya dado en el estudio del efecto que le corresponde).....</b>	<b>16</b>
<b>Tabla 3: Resumen de resultados de los MOFs caracterizados .....</b>	<b>26</b>
<b>Tabla 4: Ángulos de contacto de las TFN construidas .....</b>	<b>31</b>

## **8. Bibliografía**

- [1] Vandezande, P., Gevers, L. E. M., & Vankelecom, I. F. J. (2008). Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chemical Society reviews*, 37(2), 365–405.
- [2] Sorribas, S., Gorgojo, P., & Livingston, A. G. (2013). High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal – Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 15201-15208.
- [3] Vankelecom, I. F. ., De Smet, K., Gevers, L. E. ., Livingston, A., Nair, D., Aerts, S., Jacobs, P. a. (2004). Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solvents through dense silicone membranes. *Journal of Membrane Science*, 231(1-2), 99–108.
- [4] White, L. S., & Nitsch, A. R. (2000). Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *Journal of Membrane Science* 179, 267–274.
- [5] Hermans, S., Mariën, H., Van Goethem, C., & Vankelecom, I. F. (2015). Recent developments in thin film (nano) composite membranes for solvent resistant nanofiltration. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 45–54.
- [6] Janiak, C., & Vieth, J. K. (2010). MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry*, 34(11), 2366.
- [7] Seoane, B., Sebastián, V., Téllez, C., & Coronas, J. (2013). Crystallization in THF: the possibility of one-pot synthesis of mixed matrix membranes containing MOF MIL-68(Al). *CrystEngComm*, 15(45), 9483.
- [8] Wiebcke, M. (2009). Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework, (8), 1410–1412.
- [9] Sanchez-Lainez, J., Zornoza, B., Mayoral, A., Berenguer-Murcia, Á., Cazorla-Amorós, D., Tellez, C., & Coronas, J. (2015). Beyond the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes. *J. Mater. Chem. A*, 7.
- [10] Karikkethu Prabhakaran, P., & Deschamps, J. (2015). Doping activated carbon incorporated composite MIL-101 using lithium: impact on hydrogen uptake. *J. Mater. Chem. A*, 3(13), 7014–7021.
- [11] Luo, W., Zhao, P., Cao, N., & Cheng, G. (2015). Nanoscale MIL-101 supported RhNi nanoparticles: an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine. *J. Mater. Chem. A*, 1–8.
- [12] Jiang, D., Burrows, A. D., & Edler, K. J. (2011). CrystEngComm Size-controlled synthesis of MIL-101 (Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub>, 101(3), 6916–6919.
- [13] Han, T., Xiao, Y., Tong, M., Huang, H., Liu, D., Wang, L., & Zhong, C. (2015). Synthesis of CNT@MIL-68(Al) composites with improved adsorption capacity for phenol in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 275, 134–141.
- [14] Yang, S., & Liu, Z. (2003). Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 222(1-2), 87–98.

- [15] Jimenez Solomon, M. F., Bhole, Y., & Livingston, A. G. (2013). High flux hydrophobic membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-Interfacial polymerization, surface modification and solvent activation. *Journal of Membrane Science*, 434, 193–203.
- [16] Mukherjee, D., Kulkarni, A., & Gill, W. N. (1996). Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes, 104(1 996), 239–249.
- [17] Yin, J., Kim, E. S., Yang, J., & Deng, B. (2012). Fabrication of a novel thin-film nanocomposite (TFN) membrane containing MCM-41 silica nanoparticles (NPs) for water purification. *Journal of Membrane Science*, 423-424, 238–246.
- [18] Ahmad, a. L., & Ooi, B. S. (2005). Properties-performance of thin film composites membrane: Study on trimesoyl chloride content and polymerization time. *Journal of Membrane Science*, 255(1-2), 67–77.
- [19] Kim, E. S., & Deng, B. (2011). Fabrication of polyamide thin-film nano-composite (PA-TFN) membrane with hydrophilized ordered mesoporous carbon (H-OMC) for water purifications. *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 46–54.  
doi:10.1016/j.memsci.2011.01.041
- [20] Vanherck, K., Aerts, A., Martens, J., & Vankelecom, I. (2010). Hollow filler based mixed matrix membranes. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 46(14), 2492–2494.
- [21] Basu, S., Maes, M., Cano-Odena, A., Alaerts, L., De Vos, D. E., Vankelecom, I. F. J. (2009). Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks. *Journal of Membrane Science*, 344(1-2), 190–198.
- [22] Lau, W. J., Ismail, a. F., Misdan, N., & Kassim, M. a. (2012). A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 287, 190–199.
- [23] Nataraj, S. K., Hosamani, K. M., & Aminabhavi, T. M. (2009). Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*, 249(1), 12–17.
- [24] Duan, J., Pan, Y., Pacheco, F., Litwiller, E., Lai, Z., & Pinnau, I. (2014). High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing Hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of Membrane Science*, 476, 303–310.
- [25] Soroko, I., Bhole, Y., & Livingston, A. G. (2011). Environmentally friendly route for the preparation of solvent resistant polyimide nanofiltration membranes. *Green Chemistry*, 13(1), 162.
- [26] Hermans, S., Dom, E., Mariën, H., Koeckelberghs, G., & Vankelecom, I. F. J. (2015). Efficient synthesis of interfacially polymerized membranes for solvent resistant nanofiltration, 476, 356–363.
- [27] Pérez-Manríquez, L., Aburabi'e, J., Neelakanda, P., & Peinemann, K.-V. (2015). Cross-linked PAN-based thin-film composite membranes for non-aqueous nanofiltration. *Reactive and Functional Polymers*, 86, 243–247.
- [28] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27), 10186–10191.

- [29] Smit, J.A.M. (1981). Reverse osmosis with a cellulose acetate membrane in the reverse orientation. *Desalination*, 36(3), 291-297.
- [30] Baker, R.W. (2000). Membrane Technology and Applications, 2nd Edition. California, EEUU. John Wiley & Sons, Ltd.
- [31] Tsuru, T., Miyawaki, M., Kondo, H., Yoshioka, T., & Asaeda, M. (2003). Inorganic porous membranes for nanofiltration of nonaqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 32(1-3), 105-109.
- [32] Tsuru, T., Sudou, T., Kawahara, S., Yoshioka, T., & Asaeda, M. (2000). Permeation of Liquids through Inorganic Nanofiltration Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(2), 292-296.
- [33] Loeb, S., Sourirajan, S. (2009). Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. *American Chemical Society*, 38(9), 117-132.
- [34] Cadotte, J.E. (1985). Evolution of composite reverse osmosis membranes. *ACS Sym. Ser.*, 269, 273-294.
- [35] Jeong, B. H., Hoek, E. M. V, Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., Jawor, A. (2007). Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 294(1-2), 1-7.
- [36] Lau, W. J., Ismail, a. F., Misdan, N., & Kassim, M. a. (2012). A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 287, 190-199.
- [37] Fathizadeh, M., Aroujalian, A., & Raisi, A. (2011). Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *Journal of Membrane Science*, 375(1-2), 88-95.
- [38] Isimjan, T. T., Kazemian, H., Rohani, S., & Ray, A. K. (2010). Photocatalytic activities of Pt/ZIF-8 loaded highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 20(45), 10241.
- [39] He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z., & Wang, H. (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, 42(47), 16608-13.
- [40] Duan, J., Pan, Y., Pacheco, F., Litwiller, E., Lai, Z., & Pinnau, I. (2014). High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing Hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of Membrane Science*, 476, 303-310.
- [41] Navascués, N., Téllez, C., & Coronas, J. (2008). Synthesis and adsorption properties of hollow silicalite-1 spheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 561-572.
- [42] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27), 10186-10191. <http://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- [43] Horcajada, P., Christian, S., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., Férey, G. (2006). Metal-Organic Framework as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie*, 118(36), 6120-6124.